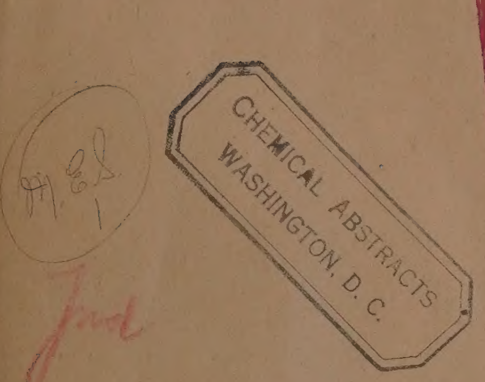
ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК



1958, № 4

АПРЕЛЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА · 1958

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская, 14. Отделение химических наук

Подписано к печати 14/IV 1958 г. Т-03596 Формат бумаги $70 \times 108^1/_{16}$. Бум. л. 4,5
Печ. л. 12,33 Уч.-изд. л. 14,1 Тираж 3200 экз. Заказ 177

2-я типография Издательства Академии СССР. Москва, Шубинский пер., 10

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 4

А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ, А. А. ШИДЛОВСКИЙ и Ю. С. ШИДЛОВСКАЯ

ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЛОГЕНАТОВ АММОНИЯ И ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Имеется сравнительно мало экспериментальных данных о теплотах образования галогенатов аммония и галогенатов щелочных металлов [1]. Каст [2], исходя из не вполне оправданного предположения, что реакция ионного обмена между твердыми солями $NaClO_3 + NH_4Cl = NH_4ClO_3 + NaCl$ протекает без выделения или поглощения тепла, вычислил теплоту образования хлората аммония, приближенно равной 62,7 *ккал/г-мол*. Заполнение этого пробела в термохимии представляется тем более интересным, что некоторые из этих веществ играют существенную роль в пиротехнике. Мы наметили выполнить измерения для NH_4JO_3 и $NaBrO_3$ с тем, чтобы при помощи полученных результатов подойти к оценке некоторых других не известных в настоящее время констант.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для достижения поставленной нами цели производились измерения при 25° теплот следующих реакций:

$$HJO_{3\,кр} + NH_{3\,aq} = NH_4JO_{3\,aq}. \quad (1)$$

$$NH_4JO_{3\,кр} + H_2O = NH_4JO_{3\,aq}. \quad (2)$$

$$NaBrO_{3\,кр} + 6FeSO_{4\,aq} + 3H_2SO_{4\,aq} = NaBr_{aq} + 3Fe_2(SO_4)_{3\,aq} + 3H_2O. \quad (3)$$

Йодноватая кислота применялась марки ч. д. а.; нейтрализацией ее водным раствором аммиака нами был получен йодат аммония. Содержание йодата аммония в сухом препарате, определенное йодометрическим методом по реакции $JO_3' + 6H^{\cdot} + 5J' = 3H_2O + 3J_2$ (титр раствора гипосульфита устанавливался по х. ч. KJO_3), было найдено равным 99,9%, Содержание $NaBrO_3$ в препарате, определенное по реакции $BrO_3' + 6H^{\cdot} + 6J' = 3H_2O + Br' + 3J_2$, было найдено равным 98,5%. Водный раствор аммиака и соль Мора ($FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$) применялись марки ч. д. а., серная кислота — х. ч.

Измерение проводилось при помощи калориметра, сходного с описанным в литературе, применявшимся Капустинским и Яцимирским [3] для определения теплоты растворения метаперйодата натрия. Температура измерялась при помощи паспортизованного ртутного калориметрического термометра со шкалой 23—27° и ценой деления 0,01°. Точность отсчета составляла ± 0,001°. Водяное число калориметра определялось растворением в воде х. ч. KCl. При расчетах для теплоты растворения KCl в 200 *мол* воды принималось значение [4] — 4,19 *ккал/г-мол*. Подъем или понижение температуры в наших опытах были в пределах от 0,5 до 1,0°. С учетом точности измерения погрешность отсчета следует оценить в 0,2—0,4%. Продолжительность главного периода ни в одном опыте не превышала 6—8 мин.

Результаты определений приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Результаты калориметрических опытов

А. Определение теплоты растворения NH_4JO_3 в H_2O

Навеска NH_4JO_3 в *г*	Разведение	Изменение температуры с поправкой на радиацию в °С	В том числе поправка на радиацию в °С	Водяное число калориметра в *кал*	Теплота растворения на 1 *г-мол* соли в *ккал*	Средняя теплота в *ккал/г-мол*
5,428	800	—0,494	0,009	435	—7,64	
5,397	807	—0,489	0,017	435	—7,60	—7,6
5,430	800	—0,484	0,014	435	—7,48	

В. Определение теплоты нейтрализации $NH_{3aq} + HJO_{3кр} = NH_4JO_{3aq} + Q$ *ккал* (0,1 *N*)

Навеска HJO_3 в *г*	Разведение полученного раствора NH_4JO_3	Изменение температуры с поправкой на радиацию в °С	В том числе поправка на радиацию в °С	Водяное число калориметра в *кал*	Теплота на уравнение реакции в *ккал*	Средняя теплота в *ккал*
5,574	730	+0,730	0,025	435	+10,00	
4,940	818	+0,641	0,016	435	+ 9,94	+10,0
5,375	755	+0,697	0,014	435	+ 9,93	

С. Определение теплоты окислительно-восстановительной реакции $NaBrO_{3кр} + 6FeSO_{4aq} + 3H_2SO_{4aq} = NaBr_{aq} + 3Fe_2(SO_4)_{3aq} + 3H_2O + Q$ *ккал* (H_2O—400 *г*; H_2SO_4—2 *мл.* уд. веса 1,84)

Навеска $NaBrO_3$ в *г*	Навеска* соли Мора в *г*	Подъем температуры в °С	В том числе поправка на радиацию в °С	Водяное число калориметра в *кал*	Выделение тепла в *кал*	Тепло на уравнение реакции в *ккал*
0,337	6,0	0,625	0,012	422	263,7	118,1
0,338	6,0	0,626	0,039	422	264,2	117,9
0,332	6,0	0,622	0,003	422	262,4	119,3
					Среднее	118,4 *ккал*

* Соль Мора взята в избытке против стехиометрии; на 0,34 *г* $NaBrO_3$ по реакции требуется соли Мора 5,3 *г*.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Используя имеющиеся в литературе [1] данные о теплотах образования ($-\Delta H_{298}$) : NH_{3aq} 19,32 *ккал/г-мол*; $HJO_{3кр}$ 57,03 *ккал/г-мол* и результаты наших измерений (табл. 1 А и В), находим значение теплоты образования для кристаллического йодата аммония

$$-\Delta H_{298} = 19{,}32 + 57{,}03 + 10{,}0 + 7{,}6 = 94{,}0 \pm 0{,}2 \text{ ккал/г-мол}$$

Используя же данные [1] по теплотам образования: $NaBr_{aq}$ (10 000) 86,149 *ккал/г-мол*; H_2O 68,317 *ккал/г-мол*; $Fe_2(SO_4)_{3aq}$ (400) 653,0 *ккал/г-мол*; H_2SO_{4aq} (600) 212,35 *ккал/г-мол*; $FeSO_{4aq}$ (200) 236,0 *ккал/г-мол*, а также полученные измерения в наших опытах (см. табл. 1С), находим значение теплоты образования для кристаллического бромата натрия:

$$-\Delta H_{298} = 86{,}149 + 68{,}317\cdot 3 + 653{,}0\cdot 3 - 212{,}35\cdot 3 - 236{,}0\cdot 6 - (118{,}4\cdot 100 : 98{,}5) = 76{,}8 \pm 0{,}5 \text{ ккал/г-мол}$$

В сочетании с уже известными ранее термохимическими константами галогенатов это позволяет дать теоретическую оценку теплоты образования некоторых соединений при помощи метода постоянства разностей.

Эмпирическое установление постоянства разностей теплот образования однотипных соединений восходит к работам Фавра и Зильбермана [5] и особенно Томсена [6]. Названное Лугининым [7] законом постоянных разностей — это обобщение сначала рассматривалось в качестве эмпирического правила, и только Каблукову [8] удалось доказать, что оно тесно связано с теорией электролитической диссоциации Аррениуса. Наконец, недавно Капустинским [9] более строгим путем было показано, что этот закон применим к разбавленным растворам сильных электролитов, из свойств которых он вытекает в качестве строгого следствия и для которых он может быть дан в виде следующей точной и не знающей исключений формулировки: для сильных электролитов, при бесконечном разведении, разности в теплотах образования электролитов с одинаковым ионом не зависят от природы одинаковых ионов, равняются разности теплот образования неодинаковых ионов и потому являются постоянными.

Границы применимости данного закона, равно как и его внутреннее содержание, очерчиваются вполне ясно; заманчивым являлось его распространение, хотя бы в качестве известного приближения не только на область термохимии растворов, но и вообще на теплоты образования, в том числе и твердых химических соединений. Это и делалось издавна рядом авторов. Так, например, графически линейность зависимости между теплотами образования двух рядов соединений с одинаковым анионом была дана Капустинским и Самойловым [10] на примере оксалатов и карбонатов металлов еще в 1950 г. Мы решили проверить постоянство разности в теплотах образования твердых солей с одним и тем же анионом на примере интересующего нас материала: солей калия, натрия и аммония.

Таблица 2

Вычисление неизвестных теплот образования кристаллических солей аммония (на 1 *г-мол*)

А. Постоянная разность $K^{\cdot} - NH_4^{\cdot} = 28,4$ *ккал/г-экв*

Анион	$-\Delta H_{298}$ солей калия в *ккал* [1]	Вычисленная $-\Delta H_{298}$ солей аммония в *ккал*
ClO_3'	93,5	65 ± 2
BrO_3'	79,4	51 ± 2
JO_3'	121,5	93 ± 2
MnO_4'	194,4	166 ± 2

В. Постоянная разность $Na^{\cdot} - NH_4^{\cdot} = 22,6$ *ккал/г-экв*

Анион	$-\Delta H_{298}$ солей натрия в *кал*	Вычисленная $-\Delta H_{298}$ солей аммония в *ккал*
JO_4'	104,0 [3]	$81 \pm 1,5$
SeO_4''	258 [1]	213 ± 3

Из сопоставления теплот образования 20 пар кристаллических солей калия и аммония мы пришли к выводу, что теплота образования калиевых солей, выраженная в килокалориях на грамм-эквивалент, превышает теплоту образования солей аммония с тем же самым анионом в среднем на $28,4 \pm 2$ *ккал*. Например, теплота образования KCl 104,2 *ккал/г-экв*, NH_4Cl 75,4 *ккал/г-экв*, разность $K^{\cdot} - NH_4^{\cdot}$ $104,2 - 75,4 = 28,8$ *ккал*. Отклонения от средней разности больше, чем ± 2 *ккал*, встречаются сравнительно редко*.

Аналогичным сопоставлением теплот образования для 20 пар кристаллических солей натрия и аммония была найдена разность

$$Na^{\cdot} - NH_4^{\cdot} = 22,6 \pm 1,5 \text{ ккал.}$$

Это отклонение ($\pm 1,5 \div 2$ *ккал*) составляет 7% от средней разности, а в среднем не более 1,5—2% от величины теплоты образования 1 *г-экв* соли.

Используя эти значения разностей и не претендуя на большую точность, можно рассчитать неизвестные теплоты образования некоторых солей аммония, экспериментальное исследование которых затруднительно (табл. 2).

---

* Приведем здесь эти исключения: HS', HSO_4', CNO', CH_3CO_2', но и для них отклонение от средней разности не превышает 4 *ккал/г-экв*.

Для йодата аммония предвычисленное значение теплоты образования (93 *ккал*) в пределах указанной в табл. 2 точности (± 2 *ккал*) совпадает со значением, найденным нами на опыте (94,0 *ккал*).

Пользуясь указанными выше значениями разностей, можно предвычислить и теплоту образования бромата натрия. Разность $K^{\cdot} - Na^{\cdot} = (K^{\cdot} - NH_4^{\cdot}) - (Na^{\cdot} - NH_4^{\cdot})$, получаем для нее значение: 28,4—22,6 = =5,8 *ккал*. В термохимических справочниках для $KBrO_3$ Россини, Вэджман и другие предлагают значение 79,4 *ккал*, а Брицке, Капустинский и другие 81,6 *ккал*. Отсюда для $NaBrO_3$ вычисляем два возможных значения, расходящиеся между собой почти на 2 *ккал*: 79,4 — 5,8 = 73,6 *ккал/г-мол* и 81,6 — 5,8 = 75,8 *ккал/г-мол*. Полученное нами для $NaBrO_3$ значение 76.8 *ккал/г-мол* удовлетворительно согласуется с рассчитанным.

ВЫВОДЫ

1. Калориметрическим методом определены стандартные теплоты образования йодата аммония и бромата натрия: $NH_4JO_{3\,крист}$ $\Delta H_{298} = -94{,}0 \pm 0{,}2$ *ккал/мол*; $NaBrO_{3\,крист}$ $\Delta H_{298} = -76{,}8 \pm 0{,}5$ *ккал/мол*.

2. Методом постоянных разностей предвычислены неизвестные теплоты образования ряда солей аммония (галогенатов и др.), для которых экспериментальное исследование является затруднительным.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступило 4.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Rossini, D. Wagman, W. Evans, S. Levine, J. Jaffe, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Washington, 1952; Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский, Б. К. Веселовский, Л. М. Шамовский, Л. Г. Ченцова и Б. И. Анваер, Термические константы неорганических веществ, М., 1949.
2. H. Kast, Z. Schiess- u. Spr. 21, 208 (1926).
3. А. Ф. Капустинский и К. Б. Яцимирский, ЖФХ 19, № 12, 2191 (1949).
4. К. П. Мищенко, Ю. Я. Каганович, ЖПХ 22, 1078 (1949).
5. P. A. Favre, J. T. Silberman, Ann. chim. 3-me Serie 34, 375 (1852); 36, 5 (1852); 37, 406 (1853).
6. J. Thomsen, Systematische Durchführung thermochemischer Untersuchungen, Stuttgart, 1906.
7. В. Ф. Лугинин, Краткий курс термохимии, М., 1903, стр. 29.
8. И. А. Каблуков, Термохимия, М-Л, ОНТИ, 1934, стр. 110 и 147—149.
9. А. Ф. Капустинский, Уч. зап. Казанск. ун-та, 115, кн. 10, 1955, стр. 47.
10. А. Ф. Капустинский и О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР, ОХН, 1950, 337.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 4

А. В. КИСЕЛЕВ и Е. В. ХРАПОВА

АДСОРБЦИЯ ПАРОВ АЗОТА НА ГРАФИТИРОВАННЫХ САЖАХ И УГЛЕ

В работах [1—4] были отмечены преимущества работы с сажами по сравнению с работами с активными углями и графитами (малая пористость при большой поверхности). Неоднородность и шероховатость поверхности саж могут быть значительно снижены прогреванием их при высоких температурах; при этом происходит увеличение размеров кристаллитов в частицах сажи и переход этих частиц из сферических в полиэдры [5—7]. Поверхность саж становится более однородной и ее свойства приближаются к свойствам поверхности графита [3,5—10]. В наших работах проводится цепь исследований по изучению на сажах адсорбции и дифференциальных теплот адсорбции различных паров [1—4, 10—17] и адсорбции из растворов [18, 19].

Изотермы адсорбции паров азота на сажах обычно используются только для определения удельной поверхности s [20]. При этом вопрос о влиянии природы и строения поверхности адсорбентов на адсорбцию самого азота не рассматривается, хотя весьма важно было бы знать, насколько адсорбция веществ, применяемых для определения величины поверхности, зависит от ее строения. Подробное изучение адсорбции таких веществ, как азот и благородные газы, представляет также и самостоятельный интерес, так как их адсорбционные свойства по отношению к графиту могут быть сравнительно легко теоретически вычислены [21—25].

Изотермы адсорбции паров азота и благородных газов в мономолекулярной области почти не изучены. В работах [8,9, 26—28] исследованы теплоты адсорбции в интервале заполнений θ от 0,3—0,5 и выше, но изотермы адсорбции даны в еще более узком интервале. Только в работах [24] и [29] изотермы адсорбции паров азота, аргона и криптона на графитированной при 2700° саже Р-33 изучались, начиная от $\theta \simeq 0{,}02$. В полимолекулярной области на этой же саже были получены изотермы адсорбции паров азота и аргона [5] и криптона [26].

В настоящей работе исследовалась адсорбция паров азота на ряде образцов исходных и графитированных саж и активного угля, начиная с весьма малых заполнений. Полученные результаты сопоставлены с приведенными в литературе для адсорбции паров азота, аргона, криптона и метана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

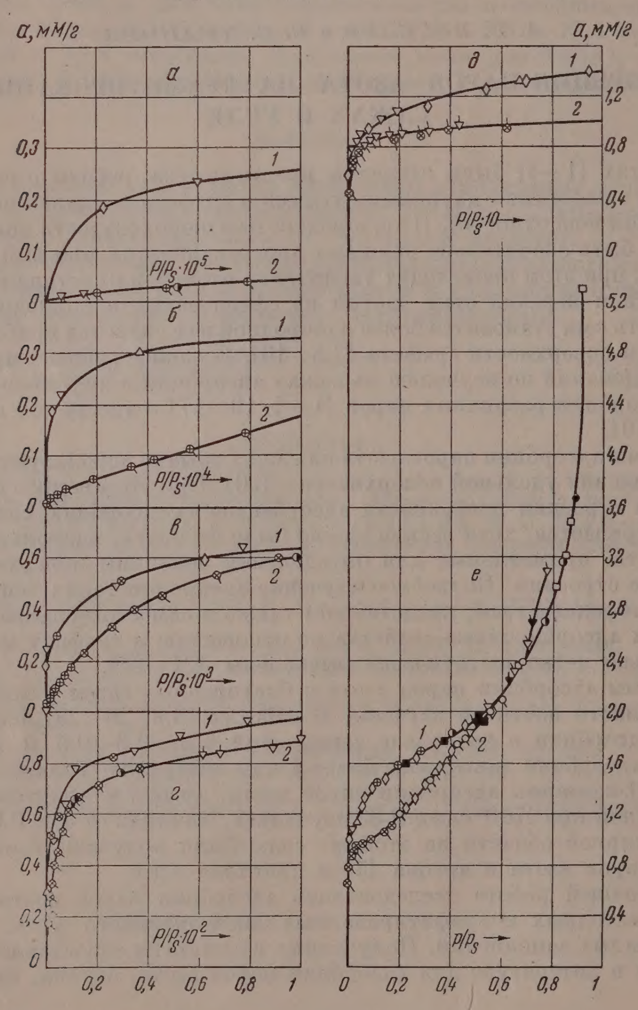
Для исследования были выбраны следующие исходные образцы: две канальные сажи: сферон-6, откачанная при 900° [14], и ухтинская, откачанная при 800° [18]*, и однородно тонкопористый уголь [4], предварительно откачанный при температуре 800°. Все эти образцы, а также сажа Р-33, исследованная ранее [15], были затем прокалены при

* В работах [6,7] было показано, что заметное графитирование сажи начинается при температуре 1000°.

1700°* в токе водорода в течение 1,5 часа, как и в работе [3], а перед измерениями длительно откачивались при температуре 280° до давления $p < 10^{-5}$ *мм* рт. ст.

Исходная ухтинская сажа содержала по весу 1% кислорода и 0,5% водорода и обладала кислыми свойствами: адсорбция щелочи составляла 0,2 *мг-экв/г* (по данным Ковалевой).

Измерения изотерм адсорбции производились на газовой объемной установке, построенной Древингом, и использованной в работах [14, 30].

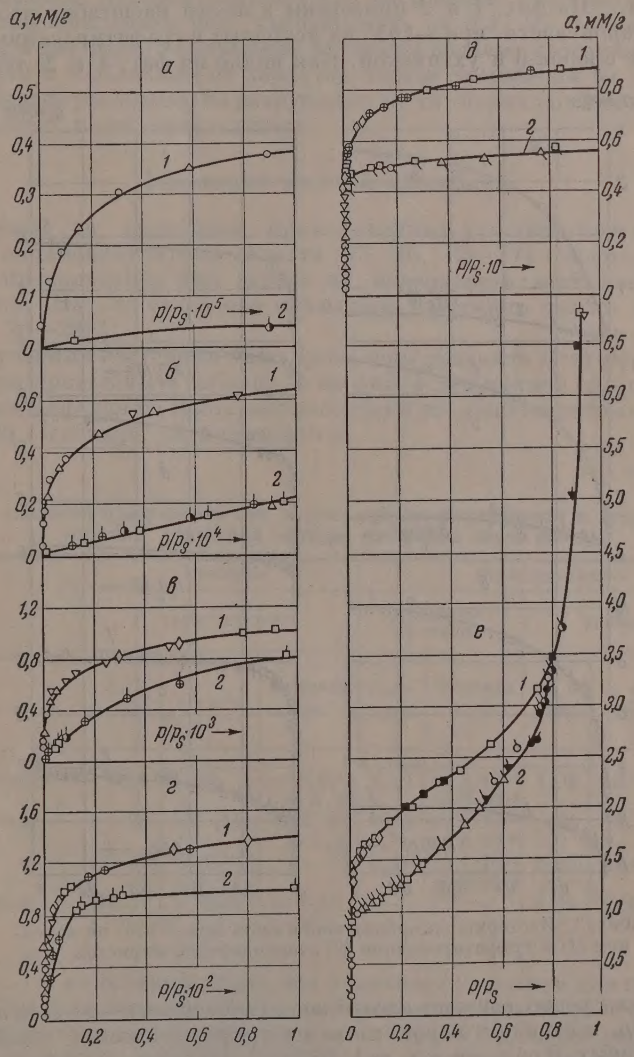


Фиг. 1 Изотермы адсорбции паров азота при —195° на исходной — 900° (*1*) и графитированной — 1700° (*2*) канальной саже сферон-6. Здесь и далее разными значками обозначены точки различных серий измерений, черные точки — десорбция

Она состояла из ампулы с адсорбентом, манометра Мак-Леода для измерения давления до 3,85 *мм*, U-образного манометра, баллона — газовой

* В работе [6] было показано, что прокаливание саж до температур 1700—2000° приводит к резкому увеличению степени графитирования, определеляемой по уменьшению расстояния по оси *c* между плоскостями кристаллитов сажи, тогда как при дальнейшем повышении температуры степень графитирования изменяется уже мало.

бюретки и трубки диаметром 3 *мм*, соединяющей их с адсорбционной ампулой. Измерительные части находились в термостате ($\pm$ 0,1°), а адсорбционная ампула — в сосуде Дьюара с техническим жидким азотом. Для уменьшения ошибки в определении объема охлаждаемой части ампулы при изменении уровня жидкого азота соединительная трубка была заключена в откачанную муфту. Давление насыщенных паров азота p_s, соответствующее температуре в сосуде Дьюара, определялось азотным термометром. Относительная погрешность определения



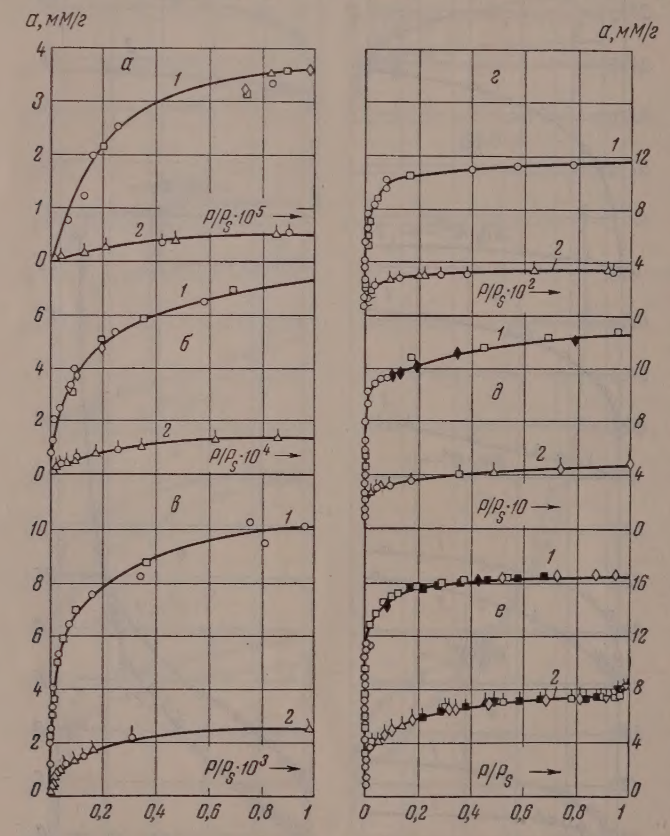
Фиг. 2. Изотермы адсорбции паров азота при — 195° на исходной (*1*) и графитированной (*2*) ухтинской канальной саже

адсорбции для образцов с наименьшей поверхностью в интервале p/p_s от 10^{-4} до 0,1 не превышала 0,6%, а при $p/p_s > 0{,}6$ она не превышала 1%. Максимальная погрешность была при $p/p_s > 10^{-5}$, но и здесь она не превышала 3—5%. В области малых давлений вводились поправки на термомолекулярный эффект [31], а в области больших давлений — по-

правки на отклонение от закона идеальных газов [32]. Измерения по U-манометру производились катетометром КМ-10 с точностью 0,01 *мм*. Азот очищался пропусканием через натронную известь, силикагель, охлаждаемый жидким азотом, нагретый медный катализатор и ловушку, охлаждаемую жидким азотом.

Относительные величины адсорбции
(для 1 *г* адсорбента)

Сажи. На фиг. 1 и 2 приведены в шести масштабах изотермы адсорбции паров азота при —195° на исходных и графитированных канальных сажах сферон-6 и ухтинской. Как видно из фиг. 1 и 2, термическая



Фиг. 3. Изотермы адсорбции паров азота при —195° на исходном (*1*) и графитированном [*2*] однороднотонкопористом угле

обработка саж резко снижает адсорбцию единицей веса—во всей изученной области p/p_s адсорбция паров азота на графитированных сажах ниже, чем на исходных. В области p/p_s от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ (фиг. 1, *б* и 2, *б*) изотермы на графитированных сажах близки к прямолинейным. После заполнения монослоя (фиг. 1, *е* и 2, *е*) изотермы адсорбции на графитированных сажах становятся волнообразными*. Изотерма адсорбции на графитирован-

* В работе [14] было обнаружено, что «размороженная» после удаления жидкого азота сажа сферон-6 проявляет повышенную адсорбцию. Для других изученных нами саж, а также для графитированной сажи сферон-6 подобный эффект обнаружен не был.

ной саже Р-33 была изучена в области p/p_s от 10^{6-} до 0,9. Здесь также имеется прямолинейный участок в интервале p/p_s от $2 \cdot 10^{-6}$ до $1{,}8 \cdot 10^{-5}$, после чего изотерма искривляется. В области больших p/p_s на изотерме появляются волны, причем более резкие, чем в случае графитированных канальных саж (см. ниже).

Уголь. На фиг. 3 приведены изотермы адсорбции паров азота при —195° на исходном и графитированном тонкопористом угле. Здесь, как и для других паров [4], имеет место резкое уменьшение адсорбции при графитировании. Адсорбированный при насыщении объем жидкого азота V_s, выражающий объем пор, уменьшается от 0,57 до 0,25 *см*³/*г*, т. е. более, чем в два раза. Уменьшение крутизны подъема изотермы в начальной области и S-образный ее характер вблизи насыщения на графитированном образце указывают на разрушение части тонких пор при графитировании за счет роста кристаллитов.

Уравнения изотерм адсорбции

Появление на изотермах прямолинейных участков при малых p/p_s и волн в полимолекулярной области [5, 26, 33—37] свидетельствует о том, что прокаливание саж делает их поверхность значительно более однородной. На это отчетливо указывают измерения теплот адсорбции [3, 7—9, 26—28).

К полученным изотермам были применены уравнения Ленгмюра и БЭТ*. Результаты приведены в таблице, и на фиг. 4 дан пример для графитированной сажи сферон-6. Изотермы адсорбции на непрокаленных образцах уравнению Ленгмюра не подчиняются.

Таблица

Изменение удельной поверхности саж и угля при графитировании и пределы применимости уравнений изотерм адсорбции паров азота

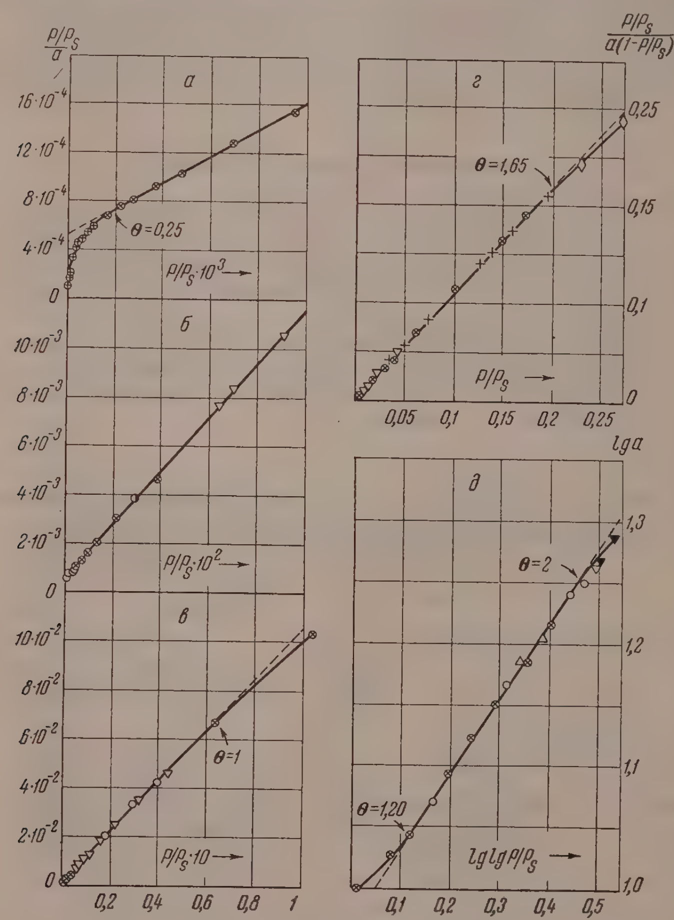
Образцы	Исходные			Графитированные				
	уравнение БЭТ			уравнение Ленгмюра		уравнение БЭТ		
	a_m в *мМ/г*	*s* в *м*²/*г*	интервал p/p_s	a_m в *мМ/г*	интервал p/p_s	a_m в *мМ/г*	*s* в *м*²/*г*	интервал p/p_s
Ухтинская сажа	1,56	152	от $2 \cdot 10^{-3}$ до 0,2	1,03	от $2 \cdot 10^{-4}$ до $8 \cdot 10^{-2}$	1,04	100	от $2 \cdot 10^{-4}$ до 0,2
Сажа сферон-6	1,28	125 [14]	от 0,01 до 0,2	0,94	от $2 \cdot 10^{-4}$ до $6 \cdot 10^{-2}$	0,94	92	от $2 \cdot 10^{-4}$ до 0,2
Сажа Р-33	0,163	15,9 [15]		0,140	от $1 \cdot 10^{-4}$ до $8 \cdot 10^{-2}$	0,137	13,4	от $1 \cdot 10^{-4}$ до 0,2
Тонкопористый уголь	12,3	(1150)	от 0,01 до 0,2	—	—	4,61	(450)	от 0,01 до 0,2

Из фиг. 4 и из таблицы видно, что уравнение Ленгмюра для графитированных образцов применимо в значительном интервале величин p/p_s и θ, поэтому интервал применимости уравнения БЭТ для них расширяется в сторону меньших p/p_s. Значения емкости монослоя a_m, полученные для этих образцов из обоих уравнений, близки. Все это свидетельствует об однородности поверхности графитированных образцов саж. Взаимодействие молекул адсорбата друг с другом [24, 29, 38] хотя и имеет место, но

* Начальная вогнутая часть изотермы адсорбции паров азота на графитированной саже Р-33 при 2700° описывается уравнением Хилла [24]. В следующем сообщении будет рассмотрено описание изотерм адсорбции паров азота в широкой области заполнений одним более полным уравнением [38].

по сравнению с энергией взаимодействия адсорбата с адсорбентом оно невелико, на что указывают калориметрические данные [9, 26, 27]*.

Допущение об одинаковом характере адсорбции во втором и последующих слоях, лежащее в основе уравнения БЭТ, приводит к отклонениям от этого уравнения в области больших p/p_s [3]. Уравнение Хелси [37] и Хилла [39], приблизительно учитывающее различие в адсорбции на слоях разной толщины в полимолекулярной области, в случае исходных саж не применимо; для графитированных саж оно выполняется в интервале p/p_s от 0,1 до 0,5 при значении показателя степени n, равном 1,65—1,75.



Фиг. 4. Слева изотерма адсорбции паров азота на саже сферон-6—1700° при —195° в координатах уравнения Ленгмюра (*а*, *б*, *в*); справа та же изотерма в координатах уравнения БЭТ (*г*) и в координатах уравнения Хелси и Хилла (*д*). Обозначения те же, что и на фиг. 1; крестами обозначены данные Н. Н. Авгуль, полученные на другой установке. Стрелками указаны значения θ

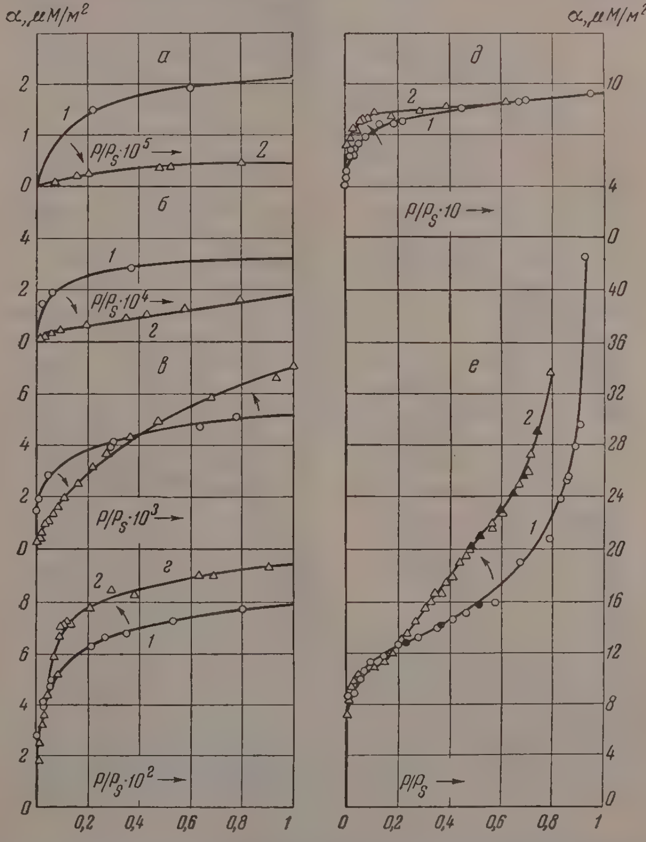
Удельные поверхности изученных образцов s были рассчитаны по БЭТ. Площадь, занимаемая молекулой азота в плотном монослое, принималась равной 16,2 Å². Для всех образцов при графитировании s уменьшается. Благодаря большой шероховатости исходных саж определенные по БЭТ из изотерм адсорбции паров азота величины s имеют несколько

* Аналогичное поведение наблюдается для адсорбции углеводородов [3,10,16]

условные значения. В случае адсорбции паров азота на углях уравнение БЭТ выполняется чисто формально. Действительно, a_m для графитированного тонкопористого угля составляет 60% от предельной величины a_s, т. е., как и в случае адсорбции углеводородов [40, 41], явно завышена. Поэтому вычисленные по БЭТ удельные поверхности углей нельзя считать достоверными. Так как полученные так «абсолютные» изотермы на углях и сажах сливаются в интервале от 0,1 до 0,2, то их можно считать приведенными, например, при $p/p_s = 0{,}2$ [42].

Абсолютные изотермы
(для единицы поверхности адсорбента)

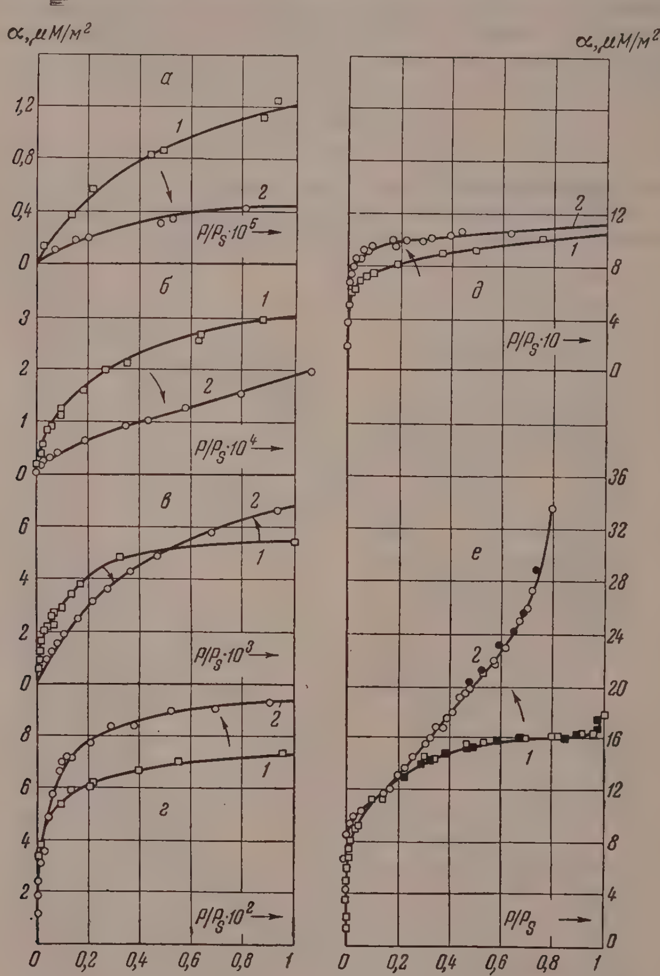
Влияние графитирования сажи. Для выяснения изменений адсорбционных свойств саж представляло интерес сопоставить для исходных и графитированных образцов величины адсорбции, отнесенные к единице по-



Фиг. 5. Абсолютные изотермы адсорбции паров азота при — 195° на исходной — 900° (*1*) и графитированной — 1700°(2) канальной саже сферон-6. Стрелками указано направление изменения изотермы при переходе от исходного образца к графитированному

верхности. На фиг. 5 изображены изотермы адсорбции паров азота на исходной и графитированной канальной саже сферон-6, отнесенные к единице поверхности, определенной по БЭТ. Обращает на себя внимание резкое различие начальных частей изотерм (фиг. 5, *а*, *б*). В этой области изотерма адсорбции на исходной саже круто поднимается вверх и сильно

искривлена, а на графитированной саже она поднимается значительно медленнее. В начальной области изотерма и на графитированной саже все же не прямолинейна, так как, по-видимому, еще остается некоторая шероховатость [3, 9, 27]; в области p/p_s от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ она уже прямолинейна. Резкое изменение формы начальных участков изотерм адсорбции па-



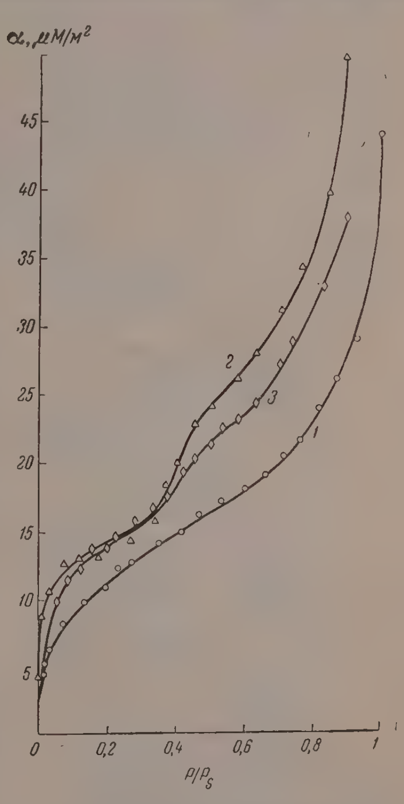
Фиг. 6. «Абсолютные» изотермы адсорбции паров азота при —195° на графитированных при 1700° в токе водорода образцах тонкопористого угля (*1*) и сажи сферон-6(*2*). Стрелками указаны направления изменения формы изотермы при переходе от угля к саже

ров азота при переходе от исходного образца сажи к графитированному, а также соответствующее уменьшение величины удельной поверхности от 125 до 92 *м²/г* свидетельствуют об уменьшении шероховатости поверхности *.

* Шероховатость исходных образцов саж связана с беспорядочным расположением в их частицах зародышей — кристаллитов графита, покрытых (особенно по призматическим граням) «бахромой» химических соединений, содержащих углерод, кислород и водород, а также с образованием трещин и зазоров при постепенном удалении этих химических соединений прогреванием в вакууме при температурах до 900°. Термическая обработка саж при температурах выше 1000°, вызывая значительный рост и ориентацию кристаллитов графита, приводит к сглаживанию адсорбирующей поверхности.

Іри $p/p_s = 4\cdot10^{-4}$, $\theta = 0{,}55$ (фиг. 5, *в*) изотермы пересекаются) знову сближаются при $\theta\approx1$, а далее изотерма адсорбции на исходной саже идет ниже. Причинами такого изменения формы изотермы адсорбции паров азота на саже при ее графитировании являются как уменьшение шероховатости поверхности, так и разрушение поверхностных химических соединений.

Выяснению влияния геометрического фактора — шероховатости — помогает сопоставление изотерм адсорбции паров азота на графитированных образцах сажи и угля, для которых различие в химическом состоянии поверхности невелико. Такое сопоставление сделано на фиг. 6. При переходе от сажи к углю в области малых p/p_s крутизна подъема изотермы резко увеличивается. Однако дальнейшее увеличение p/p_s вызывает замедление роста изотермы адсорбции на угле, что приводит к пересечению изотерм при $p/p_s\approx5\cdot10^{-4}$, и в дальнейшем, благодаря заполнению тонких пор угля адсорбированным азотом, изотерма адсорбции для угля идет значительно ниже изотермы для сажи. Из сопоставления фиг. 6 и 5 видна известная аналогия в изменении формы изотерм при переходе от исходной сажи к графитированной (фиг. 5) с соответствующим изменением при переходе от угля к графитированной саже (фиг.6). Это указывает на большую роль геометрического фактора — уменьшение шероховатости поверхности сажи при ее графитировании, в особенности в начальной области заполнения. Понижение абсолютной изотермы адсорбции паров азота на исходном образце при $\theta>1$ может быть также связано с влиянием шероховатости, а именно с плотным заполнением впадин наиболее шероховатой части поверхности, что ведет к сокращению величины поверхности адсорбционной пленки, на которой происходит адсорбция в полимолекулярной области.

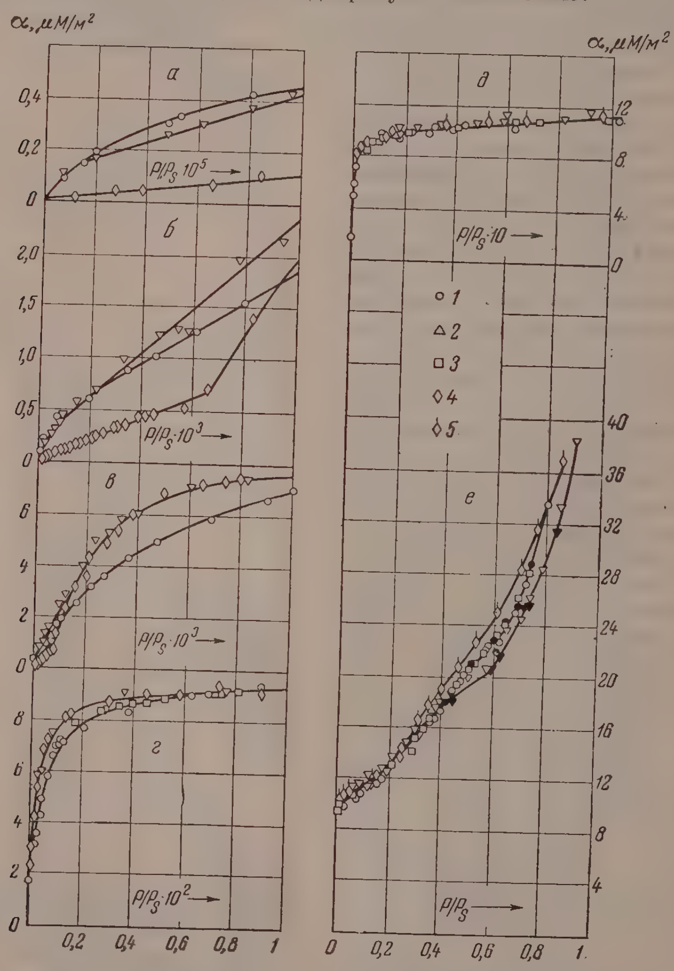


Фиг. 7. Абсолютные изотермы адсорбции паров аргона на образцах сажи стерлинг FT: исходной (*1*), графитированной при 2700° (*2*) и графитированной при 2700°, а затем окисленной (*3*); построенные по данным [43]

На изменение формы изотермы адсорбции паров азота при графитировании сажи влияют также химический и кристаллохимический факторы — разрушение поверхностных химических соединений, рост и ориентация кристаллитов графита. Эти факторы проявляются, вероятно, сильнее при заполнении менее шероховатой части поверхности исходной сажи. Наличие различных поверхностных соединений на исходном образце сажи, увеличивая расстояния молекул адсорбата до углеродных атомов кристаллитов графита, снижает энергию адсорбции [3]. Таким образом, изотерма адсорбции для исходного образца в этой области (от $\theta\approx0{,}55$ до 1), а также в области $\theta>1$ оказывается сдвинутой при данных значениях θ вправо, т. е. в сторону больших p/p_s.

Различие в абсолютных изотермах адсорбции паров азота на исходной и графитированной ухтинской канальной саже [2] аналогично описанному выше.

На роль этих факторов указывают данные работы [43] по адсорбции паров аргона на графитированной саже, подвергнутой окислению в токе кислорода. Вычисленная нами по этим данным абсолютная изотерма адсорбции на фиг. 7 сопоставлена с изотермами адсорбции на неграфитированной и графитированной саже. Она занимает промежуточное положение, и волна в полимолекулярной области выражена на ней менее резко, чем на графитированной саже, не подвергнутой окислению.



Фиг. 8. Абсолютные изотермы адсорбции паров азота при —195° на сажах сферон-6 (*1*) и Р-33 (*2*), графитированных при 1700°, и на сажах графон (*3*) [28], Р-33 (*4*) [24] и Р-33 (*5*) [5], графитированных при 2700°

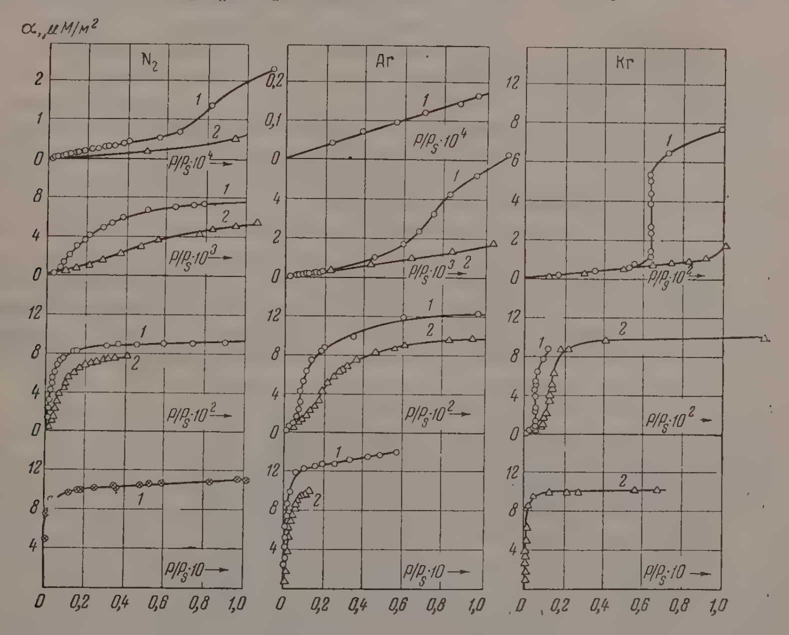
Сравним теперь адсорбционные свойства графитированных саж, обработанных при разных температурах. На фиг. 8 сопоставлены абсолютные изотермы адсорбции паров азота при —195° на сажах сферон-6 — 1700° и Р-33 — 1700° с изотермами на саже графон* [28] и Р-33 — 2700° [5, 24], пересчитанными нами на единицу поверхности. При малых θ (фиг. 17, *а*, *б*) абсолютные изотермы на сажах Р-33—1700° и Р-33—2700° не совпадают.

* Сажа графон была получена прокаливанием канальной сажи при 3000°.

Так, до p/p_s $2\cdot10^{-6}$, т. е. до $\theta = 0{,}02$, абсолютная изотерма на саже Р-33—1700° не прямолинейна и идет выше, чем изотерма на саже Р-33—2700°. Она не имеет также перегиба, характерного для изотермы адсорбции на саже Р-33—2700° при $p/p_s = 6\cdot10^{-5}$. В области p/p_s от $1\cdot10^{-4}$ до 0,45, т. е. в интервале θ от 0,3 до 1,5 абсолютные изотермы на сажах Р-33 совпадают.

Абсолютная изотерма адсорбции паров азота на саже сферон-6—1700° совпадает с изотермами на сажах Р-33 при $p/p_s > 5\cdot10^{-3}$, т. е. при $\theta > 0{,}7$. Для сажи графон [28] в области малых θ нет данных, но во всей изученной области θ от 0,8 до 3,5 абсолютные изотермы адсорбции паров азота на сажах графон и сферон-6—1700° совпадают, что объясняется близкими размерами кристаллитов [5, 6]. Разница в абсолютных изотермах адсорбции паров азота на сажах Р-33, прокаленных при разных температурах, связана, вероятно, с тем, что кристаллиты сажи Р-33—2700° примерно в 1,5 раза больше, чем кристаллиты Р-33—1700° [5, 6]; сажа Р-33—2700° еще более однородна. Совпадение абсолютных изотерм на различных графитированных сажах наблюдается лишь после того, как заполнится оставшаяся шероховатой часть их поверхности.

Адсорбция паров азота, аргона, криптона и метана на однородной поверхности графитовых тел при различных температурах. Из сказанного выше видно, что графитирование саж позволяет получить однородную

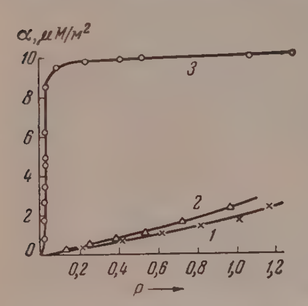


Фиг. 9. Абсолютные изотермы адсорбции паров азота, аргона и криптона на графитированной при 2700° саже Р-33 при —195° (*1*) и —183° (*2*) в области малых θ по данным [5, 24, 29]

поверхность и определить абсолютные изотермы адсорбции. Представляет интерес исследовать на таких однородных поверхностях изотермы адсорбции простых газов разной природы при различных температурах, особенно при температурах выше и ниже критической температуры адсорбционного слоя.

Единственным образцом, изученным в этом отношении во всей области p/p_s, оказалась сажа Р-33, прогретая при 2700°. Вычисленные нами по данным [24, 29] абсолютные изотермы адсорбции паров азота, аргона и

криптона на этой саже, выраженные в функции p/p_s при —195° и —183°, в области малых θ представлены на фиг. 9. Изотермы адсорбции паров азота подчиняются закону Генри в области p/p_s до $5 \cdot 10^{-5}$ и θ до 0,1. Затем форма изотерм изменяется: адсорбция резко возрастает, на изотермах появляется изгиб кверху. Искривление изотерм адсорбции, наблюдаемое еще в работе [44], было объяснено Хиллом [45] и де-Буром [46], которые получили уравнение изотермы адсорбции, хорошо описывающее эту область заполнения. Константы этого уравнения позволяют определить отношение констант двумерного уравнения состояния типа ван-дер-Ваальса a_2/b_2 и вычислить отсюда критическую температуру слоя [24, 29]. Уравнение этого типа выполнялось в [24, 29] в интервале θ от 0,1 до 0,5, а при θ>0,5 было справедливо уравнение Ленгмюра*. Изотермы адсорбции паров аргона близки к изотермам адсорбции азота в интервале p/p_s до $5 \cdot 10^{-5}$, а θ до 0,1.



Фиг. 10. Абсолютные изотермы адсорбции паров аргона (*1*), азота (*2*) и криптона (*3*) на графитированной при 2700° саже Р-33 при — 195° и — 183°, построенные по данным [24, 29]

Особенный интерес представляют изотермы адсорбции паров криптона, так как в [29] они были измерены при температурах выше и ниже критической**. В интервале p/p_s до $5 \cdot 10^{-4}$ и θ до 0,1 эти изотермы прямолинейны и мало отличаются друг от друга. Затем изотерма при —195°, т. е. ниже критической температуры, круто поднимается вверх при постоянном давлении, а изотерма при —183°, т. е. выше критической температуры, поднимается по плавной кривой. Резкий рост адсорбции паров криптона при —195° при постоянном давлении паров авторы объясняют двумерным фазовым переходом*.

На фиг. 10 представлены абсолютные изотермы адсорбции паров азота, аргона и криптона, измеренные при температуре —183° в функции давления *p*. Близость изотерм адсорбции паров азота и аргона объясняется тем, что величины энергии адсорбции и критические температуры этих паров близки [24, 25]. Адсорбция же криптона, обладающего много большими величинами энергии адсорбции и критической температуры, при том же давлении значительно больше, чем адсорбция паров азота и аргона.

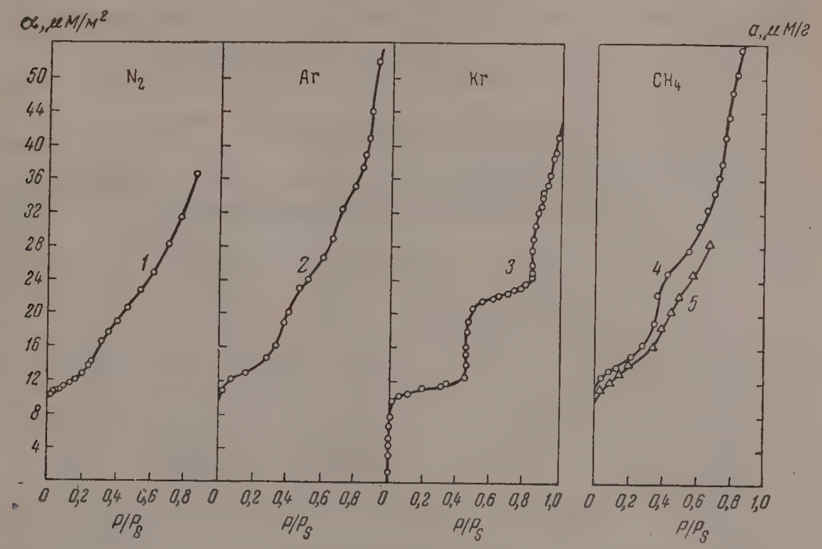
На фиг. 11 изображены пересчитанные нами на единицу поверхности изотермы адсорбции паров азота и аргона при —195° [5] и криптона при —183° [26] на саже Р-33—2700° во всей области p/p_s. Чем выше критическая температура адсорбированного монослоя, тем ярче выражен ступенчатый характер изотерм адсорбции на одной и той же саже. Так, если изотермы адсорбции паров азота и аргона лишь волнообразны, то изотерма адсорбции паров криптона, измеренная даже при более высокой температуре, имеет уже по крайней мере две отчетливые ступени при $p/p_s = 0,5$ и 0,9, характеризующие заполнение второго и третьего слоев. На фиг. 11, справа, помещены изотермы адсорбции паров метана на искусственном графите (в расчете на 1 *г*) при —195° и —166° [47]. Критическая температура адсорбированного монослоя метана выше, чем криптона, поэтому при —195° ступени здесь отчетливо видны. При температуре —166°, близкой к температуре кипения жидкого метана, изотерма лишь волнообразна. Таким обра-

* Во всей этой области изотермы описываются уравнениями, данными в работе [38].

** Критическая температура адсорбционного слоя криптона на графитированной саже составляет по [26] —188° и по [29] —191°, т. е. близка к —190°.

*** Применимость уравнения Ленгмюра для изотерм адсорбции паров азота, аргона и криптона при высоких θ Росс и Уинклер объясняют тем, что взаимодействие между молекулами адсорбата в этой области с ростом θ не изменяется, так как заполняются центры поверхности, одинаково окруженные ранее адсорбированными молекулами.

зом, форма изотерм адсорбции паров зависит как от степени однородности поверхности графитового тела, так и от энергии адсорбции и критической температуры адсорбата в адсорбционном слое.



Фиг. 11. Абсолютные изотермы адсорбции на графитированной при 2700° саже Р-33 паров азота (*1*) и аргона (*2*) при —195° по данным [5] и паров криптона (*3*) при —183° по данным [26]. Справа изображены изотермы адсорбции паров метана в расчете на 1 *г* (масштаб для *a* в 2 раза больше, чем для α) на искусственном графите при —195° (*4*) и —165° (*5*), полученные в работе [47]

Исследование уравнений изотерм адсорбции паров азота, аргона и криптона на графитированной саже с учетом взаимодействий адсорбат—адсорбат [38] будет сделано нами в следующей работе.

Авторы выражают благодарность Н. Н. Авгуль за обсуждение полученных результатов.

ВЫВОДЫ

1. Прокаливание саж при 1700° в токе водорода значительно снижает шероховатость их поверхности и делает ее более однородной. Прокаливание угля в этих условиях вызывает разрушение части его пор и значительно уменьшает их объем. Изотерма адсорбции паров азота на угле поднимается более круто, чем на саже.

2. Изотермы адсорбции паров криптона и метана на графитированных телах с однородной поверхностью ниже критической температуры адсорционного слоя имеют ступенеобразный вид. Выше критической температуры изотермы изломов не имеют, но сохраняют волнообразный характер.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
и
Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
6.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Авгуль, Сб., «Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции», Изд. МГУ, 1957, стр. 34.
2. Е. В. Храпова, Сб., «Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции», Изд. МГУ, 1957, стр. 69.

3. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев и И. А. Лыгина, ЖФХ 30, 2106 (1956).
4. А. В. Киселев и Н. В. Ковалева, ЖФХ, 30, 2775 (1956).
5. M. H. Polley, W. D. Schaeffer, W. R. Smith, J. Phys. Chem. 57, 469 (1953).
6. W. D. Schaeffer, W. R. Smith, M. H. Polley, End. Eng. Chem. 45, 1721 (1953).
7. J. Biscoe, B. E. Warren, J. Appl. Phys. 13, 364 (1942).
8. R. A. Beebe, J. Biscoe, W. R. Smith, C. B. Wendell, J. Am. Chem. Soc. 69, 95 (1947).
9. R. A. Beebe, D. M. Joung, J. Phys. Chem. 58, 95 (1954).
10. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев и И. А. Лыгина, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1304.
11. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит и А. В. Киселев, ДАН 86, 95 (1952).
12. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит и А. В. Киселев, ДАН 89, 97 (1953).
13. Н. Н. Авгуль, О.М. Джигит, А. В. Киселев и К.Д. Щербакова, ДАН 92, 105 (1953).
14. А. П. Карнаухов, А. В. Киселев и Е. В. Храпова, ДАН 92, 361 (1953).
15. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев, И. А. Лыгина и Г. Г. Муттик, ЖФХ 31, 111 (1957).
16. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев и И. А. Лыгина, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 1021.
17. А. В. Киселев, Ф. З. Сабиров, И. Л. Эттингер и М. Ф. Яновская, ДАН 111, 129 (1956).
18. А. В. Киселев, И. В. Шикалова, ЖФХ 30, 94 (1956).
19. А. В. Киселев, В. В. Платова, ЖФХ 30, 2610 (1956).
20. М. М. Полякова и П. А. Тесснер, ДАН 93, 1061 (1953).
21. R. Barrer, Proc. Roy. Soc. (London). A 161, 476 (1937).
22. J. H. de Boer, Advances in Colloid Science, 3, p. 1, Interscience Publishers, Inc., N. Y., 1950.
23. A. G. Crowell, D. M. Joung, Trans. Faraday Soc. 49, 1080 (1953).
24. S. Ross, W. Winkler, J. Coll. Sci. 10, 319 (1955).
25. Н. Н. Авгуль и А. В. Киселев, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 320.
26. C. H. Amberg, W. B. Spencer, R. A. Beebe, Canad. J. Chem. 33, 305 (1955).
27. R. A. Beebe, B. Millard, J. Cynarski, J. Am. Chem. Soc. 75, 839 (1953).
28. L. C. Joyner, P. H. Emmett, J. Am. Chem. Soc. 70, 2353 (1948).
29. S. Ross, W. Winkler, J. Coll. Sci. 10, 330 (1955).
30. А. П. Карнаухов, А. В. Киселев и Е. В. Храпова, ДАН 94, 915 (1954).
31. C. S. Liang, J. Phys. Chem. 57, 910 (1953).
32. P. H. Emmett, S. Brunauer, J. Am. Chem. Soc. 59, 1553 (1937).
33. J. Singleton, G. D. Halsey, J. Phys. Chem. 58, 330, 1011 (1954).
34. G. Halsey, J. Chem. Phys. 16, 931 (1948).
35. G. D. Halsey, J. Am. Chem. Soc. 73, 2693 (1951).
36. W. M. Champion, G. D. Halsey, J. Phys. Chem. 57, 646 (1953).
37. Дж. Хелси, Сб. «Катализ, вопросы теории и методы исследования», ИЛ, М., 1955, стр. 277.
38. А. В. Киселев, ДАН, 117, 103, 1957.
39. Т. Хилл, Сб. «Катализ, вопросы теории и методы исследования», ИЛ, М., 1955, стр. 244,
40. А. В. Киселев и Ю. А. Эльтеков, ЖФХ 31, 250, (1957).
41. А. А. Исирикян и А. В. Киселев, ЖФХ 31, 2127 (1957).
42. В. П. Древинг, А. В. Киселев и О. А. Лихачева, ДАН, 82, 277 (1952).
43. W. R. Smith, M. H. Polley, J. Phys. Chem. 60, 689 (1956).
44. G. Jura, D. Criddle, J. Phys. and Colloid Chem. 55, 163 (1951).
45. T. L. Hill, J. Chem. Phys. 14, 441 (1946).
46. J. H. de Boer, The Dynamical Character of Adsorption, Clarendon Press, Oxford, 1953, Chapters VI—VIII.
47. L. Bonnetain, X. Duval, M. Letort, C. R. 234, 1363 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 4

Л. В. РАДУШКЕВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ КАПИЛЛЯРНОЙ КОНДЕНСАЦИИ ПАРОВ В ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

СООБЩЕНИЕ 3. КАПИЛЛЯРНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ В ЯЧЕЙКАХ ИЗ ДВУХ КОНТАКТИРУЮЩИХ ШАРОВ РАЗНОГО РАДИУСА

Ранее [1] нами были вычислены объемы жидкости, образующейся при капиллярной конденсации пара близ точки контакта двух сферических частиц одинакового радиуса. В основу расчета было положено условие термодинамического равновесия в этой системе, откуда следовала возможность применения уравнения Кельвина. Мы обсудили также [2] возможность применения некоторых приближенных расчетов и убедились в том, что они могут давать значительные погрешности в величинах объемов. В данном сообщении мы дадим расчет объемов жидкости для случая, когда контактирующие сферы имеют различные радиусы. Этот расчет необходим для возможно более полного приближения к реальным дисперсным системам, образованным при контактировании сферических частиц разных размеров с известным распределением по радиусам. Решение этой более общей задачи осуществляется теми же методами, что и в первом сообщении [1]; при анализе полученных результатов обращено внимание на возможность вывода из общих уравнений прежних данных для частного случая двух частиц одинакового радиуса.

1. Капиллярно-конденсированные объемы для ячейки из двух шаров различного радиуса в предельном случае

Рассмотрим сначала расчет объемов капиллярно-конденсированного вещества для ячейки из двух шаров различных радиусов R_1 и R_2 при $p/p_s=1$. В дальнейшем будем обозначать отношение радиусов, как $\lambda = R_2/R_1$, причем всегда будем принимать $R_2 > R_1$, так что $\lambda > 1$.

При условии полного насыщения $C \to \infty$ и $K = 0$ поверхностью нулевой кривизны по-прежнему является катеноид [1], а профилем мениска — цепная линия, несимметрично расположенная относительно касательной, проходящей через точку контакта (фиг.1). Так как задача все же остается аксиально-симметричной с осью, соединяющей центры шаров, то все построение опять переносим на плоскость, и первый этап расчета сводится к нахождению отрезков, определяющих собой величины объемов. Условимся при всех значениях λ применять уравнение цепной линии в форме

$$y = a \operatorname{ch} x/a.$$

В таком случае с изменением λ относительное расположение ячейки из двух шаров и оси y будет меняться. Если ранее при $\lambda = 1$ ось y проходила через точку касания шаров, то теперь с увеличением λ ось y смещается влево в сторону меньшего шара и абсцисса точки касания непрерывно растет (см. фиг. 1).

Далее будет показано, что положению, когда $x_0 = R_1$, отвечает значение

$\lambda = 5{,}78$; соответственно этому можно различать для разных λ четыре случая:

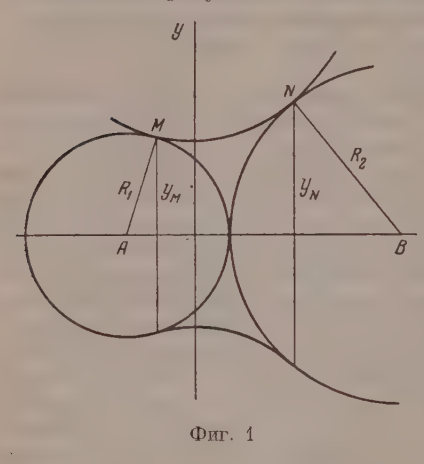
$$\lambda = 1; \quad x_0 = 0,$$

$$1 < \lambda < 5{,}78; \quad x_0 = R_1 - x_M - \sqrt{R_1^2 - y_M^2};$$

$$\lambda = 5{,}78; \quad x_0 = R_1;$$

$$\lambda > 5{,}78; \quad x_0 = R_1 + x_M + \sqrt{R_1^2 - y_M^2}.$$

Здесь x_M, y_M — координаты точки касания цепной линии и левой окружности и x_N, y_N — соответственно для правой окружности. Для дальнейшего еще потребуются абсциссы центров окружности x_A и x_B, а также высоты сегментов h_1 и h_2. Учитывая сказанное о положении оси y в нашей системе, мы можем принять для абсолютных величин отрезков в общем случае любого $\lambda \geqslant 1$ условия:



Фиг. 1

$$x_0 = R_1 \mp x_M \mp \sqrt{R_1^2 - y_M^2};$$

$$x_B \pm x_A = R_1 + R_2; \quad h_1 = x_0 \pm x_M;$$

$$h_2 = x_N - x_0.$$

Верхние знаки соответствуют значениям $\lambda < 5{,}78$, а нижние — значениям $\lambda > 5{,}78$. Для $\lambda = 5{,}78$ имеем $x_0 = R_1$; $x_A = 0$; $x_M = 0$.

Задача сводится к нахождению величин a, x_M и x_N, по которым далее легко найти остальные отрезки, определяющие собой объемы. Для удобства будем сперва разыскивать отношения $z_1 = x_M/a$ и $z_2 = x_N/a$. Условия касания двух окружностей и цепной линии приводят к соотношению:

$$\operatorname{sh} z_2 \operatorname{ch} z_2 - \operatorname{sh} z_1 \operatorname{ch} z_1 = R_1/a + R_2/a - z_2 + z_1. \tag{1}$$

Пользуясь известными свойствами гиперболических функций, из этого уравнения легко находим с использованием условий касания:

$$(\sqrt{\lambda}\sqrt{\lambda \operatorname{ch}^2 z_1 - 1} \pm \sqrt{\operatorname{ch}^2 z_1 - 1}) \operatorname{ch} z_1 = (1 + \lambda) \operatorname{ch}^2 z_1 - z_2 + z_1. \tag{1'}$$

Кроме того, можно показать, что

$$\operatorname{ch} z_2 = \sqrt{\lambda} \cdot \operatorname{ch} z_1. \tag{2}$$

Выражая гиперболический косинус через экспоненты и помня, что всегда $z_2 > 0$, из последнего равенства получаем:

$$z_2 = \ln [\sqrt{\lambda} \operatorname{ch} z_1 + \sqrt{\lambda \operatorname{ch}^2 z_1 - 1}].$$

Это соотношение позволяет исключить z_2 из уравнения (1'), и тогда получаем уравнение для одной неизвестной величины z_1 при заданном λ

$$(\sqrt{\lambda}\sqrt{\lambda \operatorname{ch}^2 z_1 - 1} \pm \sqrt{\operatorname{ch}^2 z_1 - 1}) \operatorname{ch} z_1 = (1 + \lambda) \operatorname{ch}^2 z_1 - \\ - \ln (\sqrt{\lambda} \operatorname{ch} z_1 + \sqrt{\lambda \operatorname{ch}^2 z_1 - 1}) \mp z_1. \tag{3}$$

При $z_1 < 0$ следует применять верхние знаки, при $z_1 > 0$ — нижние.

Можно показать, что для $\lambda = 1$ уравнение (3) переходит (с учетом $z_1 < 0$) в соотношение

$$^1/_2 \operatorname{sh} 2z_1 = \operatorname{ch}^2 z_1 - z_1,$$

которое является уравнением, равносильным уравнению (8) первого сообщения для системы из двух равных шаров.

Формулу (3) лучше представить в виде:

$$z_1 = \pm [(1 + \lambda) \operatorname{ch}^2 z_1 - (\sqrt{\lambda}\sqrt{\lambda \operatorname{ch}^2 z_1 - 1} \pm \sqrt{\operatorname{ch}^2 z_1 - 1}) \operatorname{ch} z_1 - \\ - \ln (\sqrt{\lambda} \operatorname{ch} z_1 + \sqrt{\lambda \operatorname{ch}^2 z_1 - 1})]. \quad (4)$$

Здесь для $z_1 < 0$ необходимо брать верхние знаки. Это уравнение легко решается графическим методом. Слева имеется уравнение прямой и справа — уравнение некоторой кривой, связанной с параметром λ и переменной $\operatorname{ch} z_1$. Можно доказать, что имеется лишь одна точка пересечения обеих линий в действительной области, т. е. существует при данном λ только один вещественный корень уравнения (4). В частном случае, когда $x_M = 0$ или $z_1 = 0$ уравнение (4) переходит в

Таблица 1

λ	z_1	z_2
1,00	−0,640	+0,640
1,25	−0,545	+0,742
1,50	−0,468	+0,826
2,00	−0,354	+0,966
4,00	−0,113	+1,324
5,00	−0,043	+1,445
5,78	−0,000	+1,524
7,00	+0,062	+1,635
8,00	+0,102	+1,705
10,00	+0,145	+1,830

Таблица 2

λ	U_{12}	$\gamma = U_{12}/U_{\lambda=1}$
1,00	0,4176	1,00
1,25	0,57523	1,38
1,50	0,74693	1,79
2,00	1,09148	2,62
4,00	2,42572	5,82
5,00	3,06523	7,34
5,78	3,5555	8,52
7,00	4,325	10,35
8,00	5,000	12,0
10,00	6,7301	16,1

$$1 + \lambda - \sqrt{\lambda}\sqrt{\lambda - 1} - \ln (\sqrt{\lambda} + \sqrt{\lambda - 1}) = 0.$$

Графическое решение этого уравнения дает $\lambda = 5{,}78$, что отвечает частному случаю, рассмотренному ранее, когда ось y проходит через центр меньшего шара. Найдя при данном λ величину z_1 из (4), подставляем полученное значение в формулу (2) и находим z_2. В табл. 1 приведены пары значений z_1 и z_2 для некоторых отношений λ.

Для расчета капиллярно-конденсированных объемов введем безразмерные величины:

$$X_M = x_M/R_1; \quad Y_M = y_M/R_1; \quad H_1 = h_1/R_1; \quad k = a/R_1;$$
$$X_N = x_N/R_1; \quad Y_N = y_N/R_1; \quad H_2 = h_2/R_1; \quad X_0 = x_0/R_1.$$

Объем жидкости, удерживаемый вблизи точки контакта, выражается через объем катеноида $V_к$ и два объема W_1 и W_2 сферических сегментов следующим образом: $V = V_к - (W_1 + W_2)$.

Из простых геометрических соотношений для тел вращения следует, что

$$V_к = {}^1/_4 \pi a^3 (\operatorname{sh} 2z_1 + \operatorname{sh} 2z_2 + 2z_1 + 2z_2);$$
$$W_1 = {}^1/_6 \pi (3y_M^2 + h_1^2) h_1; \quad W_2 = {}^1/_6 \pi (3y_N^2 + h_2^2) h_2.$$

Поэтому искомый объем жидкости V выражается как

$$V = {}^1/_3 \pi R_1^3 [\, {}^3/_4 k^3 (\operatorname{sh} 2z_1 + \operatorname{sh} 2z_2 + 2z_1 + 2z_2) - \\ - {}^1/_2 \{H_1 (3Y_M^2 + H_1^2) + H_2 (3Y_N^2 + H_2^2)\}]. \quad (5)$$

Отдельные величины, входящие в эту формулу, находятся следующим путем:

1) величины z_1 и z_2 — из уравнений (4) и (2) указанным выше способом;

2) значения κ — из выражения $\kappa = (\mathrm{ch}^2 z_1)^{-1}$, которое вытекает из формулы (1) после подстановки условий касания и исключения гиперболических синусов;

3) значения Y_M — из уравнения цепной линии $Y_M = \kappa\, \mathrm{ch}\, z_1$;

4) значения Y_N — из соотношения $Y_N = \sqrt{\lambda}\, Y_M$;

5) величины H_1 и H_2 — из написанных ранее условий для h_1 и h_2 после подстановки найденных X_1, X_2, Y_1, Y_2 и учета знаков для разных областей λ.

Формулу (5) можно представить как

$$V = {}^1/_3\, \pi R_1^3 \mathrm{U}_{12}, \tag{6}$$

где U_{12} — есть безразмерная функция, имеющая вид:

$$\mathrm{U}_{12} = {}^3/_4\, k^3 (\mathrm{sh}\, 2z_1 + \mathrm{sh}\, 2z_2 + 2z_1 + 2z_2) - \\ - {}^1/_2 [H_1 (3Y_M^2 + H_1^2) + H_2 (3Y_N^2 + H_2^2)]. \tag{7}$$

Величины U_{12} для различных λ были нами вычислены и результаты приведены в табл. 2. В последней графе даны, кроме того, значения γ, представляющие собой отношения U_{12} к соответствующей величине при $\lambda = 1$. Как видно из этих окончательных данных, капиллярно-конденсированный объем жидкости при $p/p_s = 1$ для ячейки из двух шаров различного радиуса заметно больше, чем для ячейки из одинаковых шаров. С ростом λ величина этого объема существенно возрастает. Например, различие в радиусах шаров на 25% дает увеличение объема на 38%, как видно из табл. 2. В интервале изменения λ от 1,00 до 8,00 функция U_{12} обнаруживает почти линейный ход.

2. Общий случай капиллярной конденсации для ячеек из двух шаров различного радиуса

В общем случае при $p/p_s < 1$, когда C конечно, между двумя контактирующими шарами с различными радиусами при капиллярной конденсации образуется слой жидкости, имеющий форму нодоида с трохоидным профилем мениска, как и для шаров одинакового радиуса (см. первое сообщение). Задача теперь сводится к тому, чтобы определить один из радиусов трохоиды как функцию относительного давления, после чего возможно рассчитать объемы жидкости при различных p/p_s. Так как случай контакта шаров разного радиуса является обобщением случая одинаковых шаров, то ход решения поставленной задачи в принципе одинаков с тем, который был описан в первом сообщении.

Обозначим, как прежде, $\beta = C/R_1$, причем, очевидно, опять $C = r_2 - r_1$, где r_1 и r_2 — малый и большой радиусы трохоиды. Кроме того, введем, как ранее, отношение радиусов шаров $\lambda = R_2 / R_1$, $(\lambda \geqslant 1)$. Из геометрического построения на фиг. 2 легко найти соотношения, дающие условия касания дуги трохоиды двух соприкасающихся окружностей. Вместе с условием постоянства расстояния между центрами окружностей эти соотношения образуют систему уравнений с пятью неизвестными:

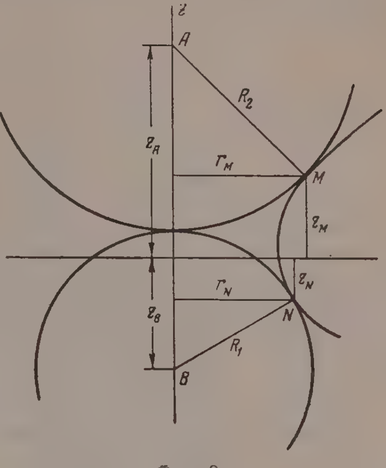
$$\left.\begin{aligned} & z_A - \sqrt{R_2^2 - r_M^2} = r_1 \Phi(\alpha, \varphi_M) - r_2 \psi(\alpha, \varphi_M); \\ & r_M (R_2^2 - r_M^2)^{-1/2} = (r_1 r_2 - r_M^2) [(r_M^2 - r_1^2)(r_2^2 - r_M^2)]^{-1/2}; \\ & z_B - \sqrt{R_1^2 - r_N^2} = r_1 \Phi(\alpha, \varphi_N) - r_2 \psi(\alpha, \varphi_N); \\ & r_N (R_1^2 - r_N^2)^{-1/2} = (r_1 r_2 - r_N^2) [(r_N^2 - r_1^2)(r_2^2 - r_N^2)]^{-1/2}; \\ & z_A + z_B = R_1 + R_2. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Здесь $\Phi(\alpha, \varphi)$ и $\psi(\alpha, \varphi)$ — значения разностных эллиптических интегралов для точек касания M и N [1]. Вполне очевидно, что уравнения (8) являются обобщением прежних условий (23) и (24) первого сообщения, где рассматривался частный случай

$$R_1 = R_2.$$

Введем в качестве неизвестной величины безразмерное отношение $x = r_1/R_1$. Складывая первое и третье из уравнений (8) и имея в виду пятое из этих уравнений, исключаем четыре неизвестных и после несложных преобразований получаем одно уравнение для x при заданном значении β:

$$1 + \lambda - \sqrt{\lambda^2 - \frac{x(x+\beta)}{1+\beta/\lambda}} - \sqrt{1 - \frac{x(x+\beta)}{1+\beta}} = x[\Phi(\alpha, \varphi_M) - \psi(\alpha, \varphi_M) + \Phi(\alpha, \varphi_N) - \psi(\alpha, \varphi_N)] - \beta[\psi(\alpha, \varphi_M) + \psi(\alpha, \varphi_N)]. \quad (9)$$



Фиг. 2

Углы α, φ_M и φ_N нетрудно связать с x и β, пользуясь известным выражением для модуля и аргумента эллиптических интегралов. После простых преобразований имеем:

$$\left.\begin{aligned} \sin\alpha &= \sqrt{1 - \left(\frac{x}{x+\beta}\right)^2}; \\ \sin\varphi_M &= \frac{1}{\sin\alpha}\sqrt{1 - \frac{\cos\alpha}{1+\beta/\lambda}}; \\ \sin\varphi_N &= \frac{1}{\sin\alpha}\sqrt{1 - \frac{\cos\alpha}{1+\beta}}. \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

Можно убедиться в том, что уравнение (9) обращается в прежнее выражение для $R_2 = R_1$ сообщения 1, если в уравнение (9) подставить $\lambda = 1$. После деления на 2 уравнение (9) принимает вид

$$1 - \sqrt{1 - \frac{x(x+\beta)}{1+\beta}} = x[\Phi(\alpha, \varphi_0) - \psi(\alpha, \varphi_0)] - \beta\psi(\alpha, \varphi_0),$$

т. е. совпадает с уравнением (27) первого сообщения. При этом выражения для φ_M и φ_N переходят в

$$\sin\varphi_M = \sin\varphi_N = \sin\varphi_0 = \frac{1}{\sin\alpha}\sqrt{1 - \frac{\cos\alpha}{1+\beta}}.$$

Уравнение (9) может быть преобразовано в более удобное соотношение, если ввести обозначения:

$$\beta/\lambda = \beta' \text{ и } x/\lambda = x'.$$

Тогда, перенося слагаемые с переменными x, β в одну сторону уравнения (9), а слагаемые с x', β' — в другую, получим одинаковые функциональные соотношения для переменных. Поэтому введем как обозначение функции:

$$F(y, \beta) = 1 - \sqrt{1 - \frac{y(y+\beta)}{1+\beta}} - y[\Phi(\alpha, \varphi) - \psi(\alpha, \varphi)] + \beta\psi(\alpha, \varphi)$$

при условии

$$\sin\alpha = \sqrt{1-\left(\frac{y}{y+\beta}\right)^2} \text{ и } \sin\varphi = \frac{1}{\sin\alpha}\sqrt{1-\frac{\cos\alpha}{1+\beta}}.$$

Тогда уравнение (9) примет вид:

$$F(y_1, \beta) = -\lambda \cdot F(y_2, \beta') \tag{11}$$

при условиях $\alpha = \alpha'$; $\sin\alpha = \sin\alpha'$,

$$\sin\varphi_N = \frac{1}{\sin\alpha}\sqrt{1-\frac{\cos\alpha}{1+\beta}}; \quad \sin\varphi_M = \frac{1}{\sin\alpha'}\sqrt{1-\frac{\cos\alpha'}{1+\beta'}}. \tag{12}$$

Формула (11) удобна для нахождения неизвестной x при заданных β и λ. Решение проводится графическим методом, для чего при заданном β строится график функции $F(y_1)$, а затем для данного λ — график функции $-\lambda F(y_2)$. Точка пересечения обеих кривых даст нам значение $y_1 = x$. Заметим, что при $\lambda = 1$ функция $F(y, \beta)$ обращается в нуль и уравнение (11) переходит в тождество. В табл. 3 приведены значения x, полученные указанным способом для разных β и различных λ. Здесь также показаны для сравнения найденные ранее значения x при $\lambda = 1$ и параметры a цепной линии, в предельном случае $\beta \to \infty$, совпадающие с малым радиусом вырожденной трохоиды. Необходимо отметить, что точность графического решения была невысокой, и потому третий знак в значениях x является не вполне надежным. Впрочем, при необходимости получения прецизионных значений точность может быть соответственно повышена. Если не требуется очень большой точности, то уравнение (11) можно решить подбором значений y_1, зная их ориентировочно из приведенных данных. Часть величин табл. 3 получена из графиков семейства кривых $x = f(\beta)$.

Таблица 3

β	λ=1,00	λ=1,25	λ=1,50	λ=2,00	λ=4,00
	x	x	x	x	x
0,003	0,051	0,0515	0,05286	0,0552	0,061
0,005	0,067	0,067	0,071	0,076	0,081
0,010	0,093	0,098	0,1025	0,1084	0,1163
0,020	0,128	0,136	0,1405	0,147	0,163
0,050	0,194	0,2045	0,2125	0,220	0,2495
0,100	0,250	0,2695	0,2807	0,3013	0,339
0,200	0,325	0,3586	0,3712	0,3948	0,440
0,300	0,370	0,406	0,420	0,447	0,508
0,400	0,404	0,440	0,458	0,490	0,564
0,500	0,432	0,465	0,489	0,5235	0,6115
0,600	0,455	0,489	0,5172	0,5538	0,6432
0,800	0,485	0,525	0,556	0,595	0,690
1,000	0,502	0,552	0,585	0,632	0,730
1,500	0,530	0,6165	0,654	0,720	0,830
∞	0,681	0,7531	0,8095	0,8845	0,9874

Найденная величина $x = r_1/R_1$ позволяет определить значение $r_2/R_1 = \beta + x$ и затем все те величины, которые необходимы для вычисления жидких объемов близ точки контакта шаров.

Объем жидкости V, как и ранее, выразится суммой

$$V = V_н - (W_1 + W_2),$$

где $V_н$ — объем нодоида между точками M и N; W_1 и W_2 — два различных объема сферических сегментов. Объем $V_н$ — удобно представить в виде суммы объемов, лежащих между $r = r_1$ и $r = r_M$ и $r = r_1$ и $r = r_N$,

т. е.

$$V_{н} = \pi \int_{0}^{z_M} r^2 dz + \pi \int_{0}^{z_N} r^2 dz =$$

$$= \pi \int_{r_1}^{r_N} \frac{r_1 r_2 r^2 - r^4}{(r_2^2 - r^2)(r^2 - r_1^2)} dr + \pi \int_{r_1}^{r_M} \frac{r_1 r_2 r^2 - r^4}{(r_2^2 - r^2)(r^2 - r_1^2)} dr.$$

Для нахождения обоих интегралов можно воспользоваться преобразованной формулой (30) первого сообщения, т. е. соотношением (33), и тогда

$$V_{н} = {}^1/_3 \pi R_1^3 \{x^2 (\beta + x) [\Phi(\alpha', \varphi_{01}) + \Phi(\alpha'', \varphi_{02})] + {}^1/_2 \beta (\beta + 2x) x_{01} \sin 2\varphi_{01} +$$

$$+ x_{02} \sin 2\varphi_{02}) - [2\beta^2 + x(\beta + x)] (\beta + x) [\psi(\alpha', \varphi_{01}) + \psi(\alpha'', \varphi_{02})]\},$$

где α' и φ_{01} — относятся к точке N, а α'' и φ_{02} — к точке M; кроме того, здесь положено $x_{01} = r_N/R_1$ и $x_{02} = r_M/R_1$. Объемы сферических сегментов находим, вычисляя сперва их высоты:

$$h_1 = R_1 (1 - \sqrt{1 - x_{01}^2}) \text{ и } h_2 = R_1 (\lambda - \sqrt{\lambda^2 - x_{02}^2}),$$

тогда

$$W_1 = {}^1/_3 \pi R_1^3 [2 - \sqrt{1 - x_{01}^2} (2 + x_{01}^2)];$$

$$W_2 = {}^1/_3 \pi R_1^3 [2\lambda^3 - \sqrt{\lambda^2 - x_{02}^2} (2\lambda^2 + x_{02}^2)].$$

Окончательно искомый объем жидкости между шарами выразится соотношением

$$V = {}^1/_3 \pi R_1^3 \mathrm{U}_{12}, \qquad (13)$$

где

$$\mathrm{U}_{12} = (2 + x_{01}^2) \sqrt{1 - x_{01}^2} + (2\lambda^2 + x_{02}^2) \sqrt{\lambda^2 - x_{02}^2} + x^2 (x + \beta) [\Phi(\alpha', \varphi_{01}) +$$

$$+ \Phi(\alpha'', \varphi_{02})] + {}^1/_2 \beta (\beta + 2x) (x_{01} \sin 2\varphi_{01} + x_{02} \sin 2\varphi_{02}) -$$

$$- [(2\beta^2 + x(x + \beta)] (x + \beta) [\psi(\alpha', \varphi_{01}) + \psi(\alpha'', \varphi_{02})] - 2(1 + \lambda^3). \qquad (14)$$

Если положить здесь $\lambda = 1$, то легко убедиться в том, что $\mathrm{U}_{12} = 2\mathrm{U}$, где U — прежняя функция (36) первого сообщения и тогда по-прежнему будет $V = {}^2/_3 \pi R_1^3 \mathrm{U}$.

В формуле (14) величины x_{01} и x_{02} находятся из соотношений

$$x_{01} = \sqrt{\frac{x(\beta + x)}{1 + \beta}} \text{ и } x_{02} = x_{01} \sqrt{\frac{\lambda(1 + \beta)}{\lambda + \beta}}.$$

Величина x определяется, как сказано выше, и α', φ_{01}, α'', φ_{02} вычисляются по формулам (10) этого сообщения, причем

$$\alpha' = \alpha'' = \alpha \text{ и } \varphi_{01} = \varphi_N; \ \varphi_{02} = \varphi_M.$$

В табл. 4 приведены значения относительных объемов для различных λ и β, в том числе и для $\lambda = 1$.

Полученные результаты показывают, что различие в размерах сферических частиц заметно сказывается на объеме жидкости близ точки контакта. При всех значениях β, кроме самых малых, отличие радиусов на 25% вносит увеличение объемов свыше 10%. Отсюда следует, что в системах из упакованных сферических частиц можно пренебречь влиянием полидисперсности при расчете капиллярной конденсации, когда размеры шаров крайней фракции отличаются существенно менее, чем на 25%,

Таблица 4

β	1,00	λ=1,25	λ=1,50	λ=2,00	λ=4,00
	$U_{12}\cdot10^3$	$U_{12}\cdot10^3$	$U_{12}\cdot10^3$	$U_{12}\cdot10^3$	$U_{12}\cdot10^3$
0,005	0,038	0,039	0,040	0,0406	0,0683
0,010	0,120	0,135	0,154	0,1628	0,2373
0,020	0,3446	0,471	0,525	0,605	0,726
0,050	1,864	2,920	3,02	3,121	3,937
0,100	6,878	8,104	8,822	10,282	13,000
0,200	19,806	24,461	25,992	30,569	42,708
0,400	49,344	59,290	68,309	82,214	111,16
0,500	64,974	77,917	89,786	109,541	156,312
0,600	78,898	95,849	110,983	136,602	188,840
0,800	107,676	129,478	148,321	188,537	258,41
1,000	141,318	168,933	193,692	238,977	345,633
1,500	150,364	185,3	235,2	325,93	479,11
∞	417,60	575,23	746,93	1091,48	2425,72

или когда эти размеры настолько велики, что весь расчет соответствует области весьма малых параметров β (когда $\beta \leqslant 0{,}005$).

Заканчивая наши подробные расчеты по капиллярной конденсации паров в ячейках из двух шаров, заметим, что эти расчеты предназначались для описания процесса в системах из большого числа упакованных сферических частиц весьма малого радиуса. В связи с этой задачей необходимо было выяснить, насколько надежны обычно применяемые упрощенные способы вычисления капиллярно-конденсированных объемов. Так как оценка показала, что эти способы вообще мало пригодны, то пришлось применить строгий расчет. Мы пользовались формулой Кельвина для равновесия, выраженной в общем случае при помощи параметра C, поэтому найденная зависимость объемов от β является вполне универсальной. При отклонениях σ и v от табличных значений все наши данные будут сохраняться. Сравнение с опытными данными может позволить вскрыть аномалии в процессе капиллярной конденсации в высокодисперсных системах из сферических частиц. Можно было бы наши расчеты распространить на случаи, когда имеет место неполное смачивание, а также учесть несовершенство касания частиц, если они соприкасаются по некоторой площади, а не в одной точке. Для этих случаев также применимы описанные здесь приемы расчета и легко внести изменения в результаты, исходя из геометрии системы. Следует еще заметить, что из рассмотренных представлений видно, что в системах из многих сферических частиц не должно быть гистерезиса при капиллярной конденсации, пока не наступает слияние менисков. В дальнейшем полученные нами результаты будут применены к расчету процесса в сорбентах, подобных саже, в цепочках дымовых частиц и в других аналогичных системах.

ВЫВОДЫ

Проведены точные расчеты капиллярно-конденсированных объемов в системах из двух шаров различного радиуса для разных относительных давлений и установлено, что отличие в величинах контактирующих шаров в 25% приводит к заметному повышению объемов жидкости по сравнению с объемами при одинаковых шарах.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
20.I.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Радушкевич, Изв. АН СССР, ОХН 1952, 1008.
2. Л. В. Радушкевич, Изв. АН СССР, ОХН 1958, 285.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 4

В. В. ПАТРИКЕЕВ, А. А. БАЛАНДИН и М. Л. ХИДЕКЕЛЬ

АДСОРБЦИЯ И КАТАЛИЗ

СООБЩЕНИЕ 1. ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ МАЛЕИНОВОЙ И ФУМАРОВОЙ КИСЛОТ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Гидрирование в жидкой фазе при атмосферном давлении в присутствии гетерогенных катализаторов имеет огромное практическое значение. Однако до сих пор, несмотря на большое число исследований в этой области, нет ясного представления о сравнительно простых вопросах механизма гидрирования. Почти не учитываются поверхностные концентрации реагирующих веществ, а в случае последовательного гидрирования часто без достаточных экспериментальных оснований делаются выводы о влиянии адсорбции на предпочтительность или последовательность гидрирования.

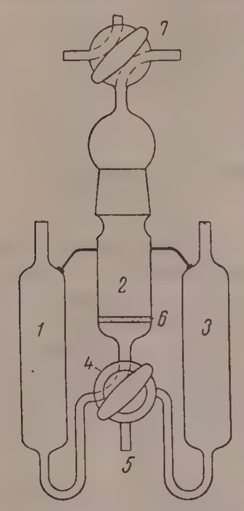
Между тем, знание количества вещества, адсорбированного на катализаторе, может помочь в решении многих вопросов, например относительно влияния растворителя и продуктов реакции на ее механизм и кинетику и, что особенно важно, поможет выяснить роль адсорбции в предпочтительном или последовательном присоединении водорода при гидрировании в смесях. Экспериментальных данных по разбираемому вопросу в литературе еще очень мало. Платонов [1] определял адсорбцию ряда органических кислот на платиновой черни из водных и эфирных растворов. Величина адсорбции была найдена титрованием раствора кислоты, отфильтрованного от черни, после 5-минутного взбалтывания и 20-минутного отстаивания раствора. Автор проводил параллельные опыты по гидрированию в «утке» над чернью и нашел, что для цис- и транс-изомеров и для изомеров, образующих одни и те же продукты гидрирования, наблюдается качественный параллелизм между величинами адсорбции и скоростями их гидрирования. Автор указывает на большие расхождения в опытах.

В работе Столярова и Тодеса [2] было предложено определять количество адсорбированного из растворителя вещества по расходу водорода при гидрировании адсорбированного вещества в новой порции растворителя. При адсорбции стирола из бензола и уксусной кислоты на платиновой черни, никеле из формиата и «скелетном» никеле была обнаружена независимость количества адсорбированного стирола от его объемной концентрации, что говорит, по мнению авторов, о насыщенности поверхности катализатора стиролом. Найден параллелизм между величиной адсорбции и скоростью реакции. Среднее отклонение в найденных значениях адсорбции стирола составило 15—18%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения адсорбции в жидкой фазе на катализаторе в условиях, максимально близких к реальным условиям гидрирования, нами был сконструирован прибор, удобный для исследования адсорбции и гидрирования на катализаторе. Внешний вид прибора изображен на фиг. 1. Прибор состоит из трех отделений *1*, *2* и *3* емкостью в 100 *мл*, соединенных в нижней части серповидным краном *4*, позволяющим по очереди соединять боко-

вые сосуды с центральным или выводить растворы из них через отвод *5*. В среднее отделение впаяна пористая пластинка № 2 или № 3 (на чертеже обозначенная цифрой *6*) и в верхней части закрывается пришлифованной пробкой с четырехходовым краном *7* также серповидной формы. Прибор поддерживается при постоянной температуре погружением в термостат и соединяется с циркуляционным насосом, предложенным одним из нас [3], и бюретками с водородом (фиг. 2). Изменением положения кранов *4* и *7* можно переводить растворы из одного отделения в другое в нужной для работы последовательности, не останавливая циркуляционного насоса.



Фиг. 1. Прибор для жидкофазного каталитического гидрирования и адсорбции

Фиг. 2. Схема циркуляционной установки

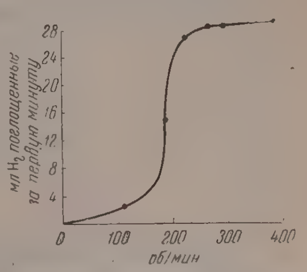
Реакция или адсорбция проводится в отделении *2* на катализаторе, расположенном на пористой пластинке, причем интенсивное перемешивание достигается барботажем через пористую пластинку водорода, который подается циркуляционным насосом *2* (фиг. 2). При этом газовые бюретки *1* присоединены к нагнетающей части насоса. Смена растворителя в реакционном сосуде может быть произведена за 5—6 сек. За скоростью реакции следят по поглощению водорода в газовых бюретках или в автоматическом газометре.

Используя циркуляционную установку, мы провели гидрирование эвгенола при 19° и атмосферном давлении в растворе 96%-ного спирта в присутствии 1 *г* «скелетного» никеля, чтобы выяснить влияние скорости перемешивания на скорость реакции. Из фиг. 3 видно, что, начиная со скорости вращения циркуляционного насоса в 280 об/мин (диаметр каучука — 4 *мм*), скорость не влияет на скорость гидрирования эвгенола. Была установлена прямая пропорциональность между количеством катализатора и скоростью гидрирования эвгенола при увеличении количества катализатора вдвое и втрое.

Таким образом, можно считать, что принятый в работе метод позволяет проводить изучение реакции в кинетической области [4]. Циркуляционная система имеет преимущества по сравнению с более примитивной «уткой» (простота конструкции, возможность введения в реакцию, не прерывая ее, различных добавок, безопасность в работе) и предоставляет новые возможности для изучения каталитических процессов.

В качестве объекта для исследования мы выбрали смесь фумаровой и малеиновой кислот, дающих при гидрировании один и тот же продукт —

янтарную кислоту. В литературе имеется ряд работ по каталитическому гидрированию индивидуальных кислот в растворителе [1]. Было найдено, что цис-кислота гидрируется с большей скоростью, чем транс-кислота. Сокольский и Друзь [5], применив потенциометрическую методику, при гидрировании эквимолекулярной смеси малеиново - и фумаровокислого натрия на «скелетном» никеле, не установили последовательности их гидрирования в смеси и предположили лишь, что присоединение водорода происходит одновременно к обоим веществам, причем одно из соединений гидрируется с большей скоростью. При гидрировании смеси малеиновой и фумаровой кислот на платине и палладии Маркман [6] применил для анализа проб, отбираемых в ходе реакции, полярографический метод, причем в качестве фона использовался подкисленный этиловый спирт и обнаружил, что малеиновая кислота гидрируется предпочтительно.



Фиг. 3. Зависимость скорости гидрирования эвгенола от скорости перемешивания: $c_0 = 0{,}326$ *мол/л*; $t = 19°$; $p = 1$ *атм*

Адсорбция и гидрирование проводились нами при атмосферном давлении и комнатной температуре (19°) в растворе 96%-ного этилового спирта на 1 *г* «скелетного» никеля. Вес пробы контролировался на торзионных весах по специально разработанной для этой цели методике, которая будет описана отдельно. Применяемый катализатор готовился по возможности полным выщелачиванием сплава Ni — Al (50 : 50), причем после измельчения сплава отбиралась фракция от 0,25 до 0,5 *мм*. Поверхность катализатора, приготовленного из этого сплава, определялась ранее по азоту; она была равна 40 $м^2/г$.

Для анализа мы использовали полярографический метод [7]. В качестве фона бралась забуференная смесь NH_4Cl и NH_4OH при pH 8,2 и ионной силе, равной единице. Применялся визуальный прибор с ртутным капельным электродом и принудительным отрывом капли [8]. Никель может не отфильтровываться от анализируемого раствора и не мешает определению. При длительном стоянии анализируемого раствора на воздухе за счет окисления появляются ионы Ni^{++}, которые дают волну при 1,1 V, не мешающую, однако, хорошему разделению волн анализируемых кислот. В отдельных опытах применялось титрование раствором 0,1 *N* NaOH и учитывался объем поглощенного водорода. Перед опытом катализатор насыщался водородом в течение 20 мин.

Перед тем как приступить к опытам по изучению адсорбции, мы определили время, необходимое для установления практически полного адсорбционного равновесия. Раствор фумаровой кислоты перепускался в средний сосуд, перемешивая катализатор, затем выводился обратно и анализировался полярографически и титрованием. Заметим, что близость результатов этих анализов указывает, что во время адсорбции не происходит заметного извлечения водорода из катализатора [9]. Время, нужное для ввода раствора на катализатор и выведения его обратно, составляет 5 сек. Затем операция повторяется с новым раствором до постоянства концентраций в анализируемом растворе. Как видно из фиг. 4, найденное время составляет 10 сек. Учитывая этот факт, мы решили принять «время экспозиции» раствора над катализатором за 20 сек., взяв некоторый «запас» времени.

Нами исследовалась возможность изомеризации малеиновой кислоты в фумаровую во время адсорбции и гидрирования. Из представленных на фиг. 5 полярограмм (*а*, *в*) видно отсутствие волны фумаровой кислоты. Для сравнения представлена полярограмма *c* опыта по адсорбции смеси малеиновой и фумаровой кислот. В табл. 1 приведены данные по адсорбции и гидрированию малеиновой и фумаровой кислот, а также их адсорб-

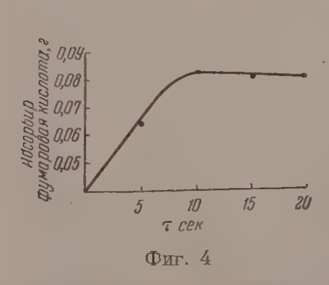
Таблица 1

Данные по адсорбции и гидрированию индивидуальных кислот

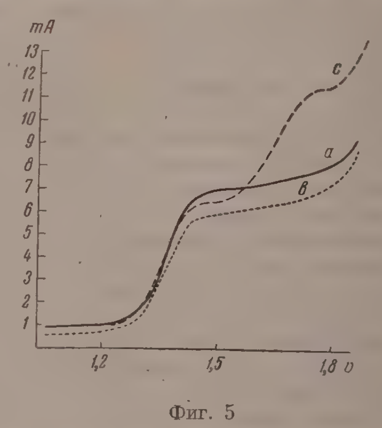
№ опыта	Исходное количество малеиновой кислоты в г	Исходное количество фумаровой кислоты в г	Исходное количество янтарной кислоты в г	Количество адсорбированных кислот в г			Количество прогидрированных кислот в г			Время гидрирования в сек.
				малеиновой	фумаровой	янтарной	малеиновой	фумаровой	янтарной	
1	0,3583	—	—	0,1025	—	—	—	—	—	—
2,3	0,5374	—	—	0,1087	—	—	0,2409	—	—	180
4,5	—	0,5392	—	—	0,0835	—	—	0,1843	—	440
6	0,4300	—	0,1276	0,0878	—	0,0135	—	—	—	—
7	—	0,4599	0,0851	—	0,0681	0,0169	—	—	—	—

ции с добавлением янтарной кислоты. Опыты по гидрированию проводились до поглощения того количества водорода, которое должно было бы пойти на гидрирование адсорбированного количества в параллельном опыте по адсорбции. Из этих данных видно, что малеиновая кислота адсорбируется несколько лучше, чем фумаровая, а гидрируется много быстрее. Добавление янтарной кислоты сказывается на величине адсорбции малеиновой и фумаровой кислот. Отметим, что по литературным данным на платине из водных и эфирных растворов [1], из водных растворов на палладии, осажденном на угле [10], малеиновая кислота адсорбируется лучше, чем фумаровая; на угле из водных растворов и из метанола величина адсорбции фумаровой кислоты — больше. Из раствора 95%-ного спирта на угле адсорбируется преимущественно малеиновая кислота [11, 12].

Произведем расчет скорости гидрирования малеиновой кислоты с учетом ее поверхностной концентрации в начале реакции. Пусть $a_м$ — количество малеиновой кислоты, прогидрированной за время t. Пусть $a_ф$ —



Фиг. 4



Фиг. 5

Фиг. 4. Определение времени адсорбционного равновесия $c_0 = 0,185$ *мол/л*; $t = 19°$; $p = 1$ *атм*

Фиг. 5. Полярограмма: *а* — опыта по адсорбции малеиновой кислоты (волна фумаровой кислоты отсутствует); *в* — опыта по гидрированию малеиновой кислоты (волна фумаровой кислоты отсутствует); *с* — опыта по адсорбции из смеси малеиновой и фумаровой кислот

количество фумаровой кислоты, прогидрированной за время t_1. Пусть, соответственно $a'_м$ и $a'_ф$ — количества адсорбировавшихся на катализаторе малеиновой и фумаровой кислот за стандартное время. Пусть s выражает поверхность катализатора, тогда $\frac{a'_м}{s} = c_s^{(м)}$ (поверхностная концен-

трация малеиновой кислоты). Аналогично для фумаровой кислоты:

$$\frac{a'_{\text{ф}}}{s} = c_s^{(\text{Ф})}.$$

За время t полностью прогидрируется все адсорбированное вещество и тогда скорость гидрирования малеиновой кислоты в единицу времени на единице поверхности будет:

$$v'_{\text{м}} = \frac{a'_{\text{м}}}{s \cdot t}.$$

Аналогично для фумаровой кислоты:

$$v'_{\text{ф}} = \frac{a'_{\text{ф}}}{s \cdot t_1}. \qquad (1)$$

Значения скоростей без учета поверхностной концентрации выразятся, как

$$v_{\text{м}} = \frac{a_{\text{м}}}{\gamma \cdot t} \text{ и } v_{\text{ф}} = \frac{a_{\text{ф}}}{\gamma \cdot t_1}, \qquad (2)$$

где γ — объем раствора в миллилитрах.

Расчет полученных данных по формулам (1) и (2) дает следующие результаты:

$c_s^{(\text{м})} = 0{,}00271$ *г/м²*; $v'_{\text{ф}} = 4{,}7 \cdot 10^{-5}$ *г/м². сек.*

$v_{\text{м}}' = 15 \cdot 10^{-5}$ *г/м². сек.* $v_{\text{м}} = 5{,}9 \cdot 10^{-6}$ *г/мл· сек.*

$c_s^{(\text{Ф})} = 0{,}0021$ *г/м²* $v_{\text{ф}} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ *г/мл· сек.*

Переходя к смесям, мы проверили, успевает ли за выбранное нами стандартное время установиться практическое адсорбционное равновесие. В параллельных опытах №11 и 12а (табл. 2) адсорбировалась смесь малеиновой и фумаровой кислот, причем время адсорбции в опыте № 11 было взято равным 10 сек., а в опыте № 12 вдвое больше. Тот факт, что количество адсорбируемого вещества не изменяется, говорит за то, что выбранное нами время достаточно для установления практического адсорбционного равновесия.

Таблица 2

Данные по адсорбции и гидрированию кислот в смеси

№ опыта	Исходное количество малеиновой кислоты ($a_0^{\text{М}}$) в *г*	Исходное количество фумаровой (ф) кислоты (a_0) в *г*	$\alpha_0 = \frac{a_0^{(\text{м})}}{a_0^{(\text{Ф})}}$	Адсорбированное количество малеиновой кислоты ($a_{\text{М}}$) в *г*	Адсорбированное количество фумаровой кислоты (a' ф) в *г*	$\alpha_{\text{адс}} = \frac{a'_{\text{м}}}{a'_{\text{ф}}}$	Прогидрированное количество малеиновой кислоты ($a_{\text{М}}$) в *г*	Прогидрированное количество фумаровой кислоты в *г*	$\alpha_2 = \frac{a_{\text{м}}}{a_{\text{ф}}}$	Время гидрирования в сек.
8,9	0,3555	0,1590	2,236	0,0317	0,0836	0,378	0,1921	0,0457	4,206	180
9,10	0,1777	0,3188	0,558	0,0332	0,1502	0,221	0,1635	0,2033	0,804	250
11,12	0,3555	0,3181	1,117	0,0319	0,1520	0,207	0,2372	0,1283	1,857	390
12 а	0,3555	0,3181	1,117	0,0324	0,1533					
14.15	0,4899	0,3222	1,548	0,0697	0,1575	0,442	0,3670	0,1021	3,590	180

В предыдущих опытах с индивидуальными кислотами мы не учитывали количество раствора, оставшегося на катализаторе и пористой пластинке вследствие капиллярных сил смачивания, так как при отсасывании раствора могло быть потеряно лишь очень небольшое его количество, причем ошибка за счет этого при наших близких концентрациях мала и одинакова. В опытах со смесями необходимо учитывать количество раствора, оставшегося на катализаторе и пористой пластинке, так как он имеет другое

соотношение компонентов, чем то, которое будет устанавливаться при адсорбционном равновесии на катализаторе. Это количество было определено по изменению объема растворителя после пропускания его на просушенный в атмосфере водорода пористый фильтр со стандартным количеством катализатора. Объем раствора, пошедшего на смачивание катализатора и пластинки, оказался меньше 0,25 *мл*, что по отношению к употреблявшемуся в опытах объему составляет 1%. В величины адсорбции кислот была введена соответствующая поправка, изменявшая величины отношений адсорбированного количества малеиновой кислоты к адсорбированному количеству фумаровой до 5%.

Опыты по адсорбции смеси проводились так же, как и для адсорбции индивидуальных кислот. После 20 сек. раствор выводился и полярографически определялась концентрация. Мы вправе были ожидать, что соотношения, представленные в табл. 1, будут сохраняться и в опытах со смесями, однако получились иные результаты (табл. 2). В качестве характеристики хода процессов адсорбции и гидрогенизации казалось удобным пользоваться следующими величинами: α_0 — отношение начальных количеств малеиновой и фумаровой кислот; $\alpha_{адс}$ — отношение адсорбированных количеств малеиновой и фумаровой кислот; α_2—отношение прогидрированных количеств малеиновой и фумаровой кислот. Из данных табл. 2 видно, что фумаровая кислота адсорбируется в смеси лучше, а гидрируется хуже, чем малеиновая.

Таблица 3

Скорости гидрирования малеиновой и фумаровой кислот в смесях

№ опыта	Скорости гидрирования, вычисленные с учетом поверхностной концентрации·10⁵ в *г/м²·сек*		«Объемные» скорости гидрирования·10⁵ в *г/мл* ·сек.	
	для малеиновой кислоты	для фумаровой кислоты	для малеиновой кислоты	для фумаровой кислоты
8,9	9,4	0,84	4,1	0,97
9,10	9,0	2,5	2,6	3,2
11,12	8,7	0,99	2,4	1,3
14,15	13	2,0	8,0	2,3

Полученные соотношения позволяют рассчитать скорость реакции, отнесенную к единице поверхности.

Если

$$\alpha_{адс} = \frac{a'_м}{a'_ф} \quad \text{причем:} \quad \frac{a'_м}{a'_ф} = \frac{s_м}{s_ф} \quad \text{и} \quad s = s_м + s_ф,$$

где $s_м$ и $s_ф$—части общей поверхности s, занимаемые соответственно малеиновой и фумаровой кислотами, то

$$s_м = \frac{s\cdot\alpha_{адс}}{1+\alpha_{адс}} \quad \text{и} \quad s_ф = \frac{s}{1+\alpha_{адс}},$$

тогда

$$v'_м = \frac{a_м(1+\alpha_{адс})}{s\cdot\alpha_{адс}\cdot t} \quad \text{и}$$

$$v'_ф = \frac{a_ф(1+\alpha\ адс)}{s\cdot t}. \qquad (3)$$

Объемные скорости выразятся следующим образом:

$$v_м = \frac{a_м}{\gamma\cdot t}; \quad v_ф = \frac{a_ф}{\gamma\cdot t} \qquad (4)$$

Рассчитанные по формулам (3) и (4) результаты опытов представлены в табл. 3.

Таким образом, из наших опытов вытекает, что в широком интервале концентраций малеиновой и фумаровой кислот в их смеси скорость их

гидрирования, вычисленная с учетом начальной поверхностной концентрации кислот, меняется мало. Это говорит о том, что в пределах взятой концентрации поверхность катализатора насыщена как малеиновой, так и фумаровой кислотами. Однако при увеличении концентрации малеиновой кислоты величина адсорбции увеличилась, хотя скорость гидрирования почти не изменилась (опыты № 14, 15).

Данные, полученные без учета кинетических кривых и обработанные по указанному выше способу нахождения средней скорости гидрирования на единице поверхности, показывают, что измерения только «объемной скорости» могут дать качественно отличные результаты (опыты № 9, 10). Интересно отметить, что скорость, рассчитанная на единицу поверхности для индивидуальных кислот, меньше, чем для их гидрирования в смеси. Наблюдаемая более высокая скорость гидрогенизации малеиновой кислоты по сравнению с фумаровой находится в согласии с геометрическими требованиями мультиплетной теории, потому что цис-замещенные олефины могут налагаться на поверхность катализатора как плоско, так и ребром (фиг. 6), а транс-замещенные — только плоско. В то же время не следует забывать и об энергетических факторах, тоже рассматриваемых в мультиплетной теории.

Фиг. 6. Ориентация кислот на поверхности катализаторов: *а* — плоскостная ориентация возможна как для цис-, так и для транс-кислоты; *в* — реберная ориентация возможна только для цис-кислоты

Лебедев [13] предполагал, что более высокая скорость гидрогенизации одного соединения по сравнению с другим обусловлена большей его адсорбцией. Прямые опыты Платонова [1] по адсорбции малеиновой и фумаровой кислот на платиновой черни, казалось, служили экспериментальным подтверждением этого взгляда. Однако, как видно из настоящей работы, на опыте до сих пор не учитывалось различие между поверхностной и объемной концентрациями при катализе.

На самом деле следует различать несколько типов адсорбции. При молекулярной адсорбции малеиновой и фумаровой кислот молекулы, вероятно, ориентируются к металлическому катализатору своей карбоксильной группой, причем играет роль также дипольный момент. Только после этого начинается хемосорбция олефиновой связью, необходимая для катализа. При этом необходимо учитывать также неоднородность каталитической поверхности. Этими сложными отношениями следует объяснить отсутствие строгого параллелизма между адсорбцией и катализом малеиновой и фумаровой кислот.

ВЫВОДЫ

1. Описана методика для изучения процесса каталитической гидрогенизации в жидкой фазе. Разработана аппаратура и предложен метод определения поверхностных концентраций в процессе гидрирования.

2. Показано, что малеиновая кислота адсорбируется и гидрируется лучше фумаровой в 96%-ном спирте на скелетном никеле. Янтарная кислота производит вытесняющее действие на малеиновую и на фумаровую кислоты. В смеси кислот из 96%-ного спирта на скелетном никеле фумаровая кислота адсорбируется лучше малеиновой, но гидрируется с меньшей скоростью.

3. При изучении процессов каталитического гидрирования в смеси необходимо учитывать поверхностные концентрации реагирующих веществ в момент реакции.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
7.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Платонов, ЖРХО 61, в. 7, 1055 (1929); М. С. Платонов, Ю.А. Боргман и Г. Я. Сальман, ЖРХО 62, в. 8—9, 1975 (1930).
2. Е. А. Столяров и О. М. Тодес, ЖФХ 26, 80 (1952).
3. В. В. Патрикеев, Зав. лаб. 13, 1269 (1947).
4. С. Ю. Елович и Т. М. Жаброва, Теоретические основы гидрирования жиров, Изд. АН СССР, 1948.
5. Д. В. Сокольский и В. А. Друзь, ЖФХ 26, 364 (1952).
6. А. Л. Маркман, ЖОХ 23, 1960 (1953).
7. B. Warshowsky, Ph. I. Elving, I. Mandel, Anal. Chem. 19, 161 (1947).
8. Е. М. Скобец и Н. С. Кавецкий, Зав. лаб. 15, 1299 (1949).
9. Л. Х. Фрейдлин и К. Г. Руднева, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 557.
10. Th. Sabalitschka, W. Moses, Ber. 60, 786 (1927).
11. Н. А. Шилов и Б. В. Некрасов, ЖФХО 60, 103 (1928).
12. Е. В. Алексеевский, ЖРХО 59, 1033 (1927).
13. С.В. Лебедев, Г.Г. Коблянский и А.И. Якубчик, ЖРХО 56, 265 (1925).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 4

Б. М. МИХАЙЛОВ и В. А. ВАВЕР

БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ 22. О МЕХАНИЗМЕ ГИДРОЛИЗА ЭФИРОВ ДИАРИЛБОРНЫХ КИСЛОТ

Алкильные эфиры диарилборных кислот, в отличие от эфиров моноарилборных кислот, устойчивы к действию таких гидролизующих агентов, как кислоты и гидроокиси щелочных металлов [1, 2]. При действии последних эфиры диарилборных кислот (I) растворяются, образуя соли диарилалкоксиборениевых кислот (II). Такие соли при подкислении только в незначительной степени превращаются в диарилборные кислоты (IV), в основном же промежуточные диарилалкоксибoрениевые кислоты (III) отщепляют элементы воды, а не спирта, и превращаются обратно в исходный эфир:

$$\underset{(I)}{Ar_2BOR} + MeOH \rightarrow \underset{(II)}{\left[Ar_2B\begin{matrix}OR\\OH\end{matrix}\right]Me} \rightarrow \underset{(III)}{\left[Ar_2B\begin{matrix}OR\\OH\end{matrix}\right]H} \begin{matrix}\nearrow Ar_2BOR + H_2O\\ \searrow \underset{(IV)}{Ar_2BOH} + ROH.\end{matrix}$$

Гидролиз эфиров диарилборных кислот едкими щелочами удается полностью осуществить только в некоторых случаях и лишь при нагревании в водных растворах солей диарилалкоксиборениевых кислот (II). В этих условиях в комплексном анионе соли (II) происходит замещение алкоксильной группы на гидроксильную с образованием солей диарилборениевых кислот (V), которые при подкислении образуют кислоты

$$\underset{(II)}{\left[Ar_2B\begin{matrix}OR\\OH\end{matrix}\right]Me} \xrightarrow{H_2O} \underset{(V)}{\left[Ar_2B\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right]Me} + ROH.$$

Крайне легко протекает гидролиз эфиров диарилборных кислот при действии водных растворов аммиака или гидрата окиси бария [1, 2]. В одном из предыдущих сообщений [1] был предложен механизм омыления эфиров диарилборных кислот водным раствором аммиака, включающий в качестве первой стадии реакции образование аммиакатов эфиров диарилборных кислот (VI), претерпевающих затем гидролиз

$$Ar_2BOR + NH_3 \rightarrow \underset{(VI)}{Ar_2B\begin{matrix}OR\\ \nwarrow NH_3\end{matrix}}$$

Это предположение основывалось на том факте, что гидролиз эфиров диарилборных кислот водным аммиаком в противоположность омылению едкими щелочами протекает необычайно легко, заканчиваясь в течение нескольких минут при комнатной температуре. Очевидно, эта реакция не может идти через стадию образования диарилалкоксибoрениатов аммония [(II)Me = NH_4], так как трудно допустить, что аммониевые соли диарилалко-

ксиборениевых кислот могут легко подвергаться гидролизу, в то время как аналогичные натриевые и калиевые борениаты устойчивы в водном растворе. Дальнейшие превращения аммиакатов эфиров диарилборных кислот (VI) при действии воды заключаются, очевидно, в замещении алкоксильной группы на гидроксильную с образованием аммиакатов диарилборных кислот (VII), превращающихся затем в аммониевые соли диарилборениевых кислот.

Другой путь образования из аммиакатов (VI) аммониевых солей (VIII) — вытеснение аммиака во внешнюю сферу комплекса с образованием диарилалкоксибореннатов аммония (IX) — исключается, так как последние соединения не гидролизуются в водном растворе

$$Ar_2B\begin{matrix}\nearrow OR\\ \nwarrow NH_3\end{matrix} \begin{cases} \xrightarrow{H_2O} Ar_2B\begin{matrix}\nearrow OH\\ \nwarrow NH_3\end{matrix} \text{(VII)} \xrightarrow{H_2O} [Ar_2B(OH)_2]\,NH_4 \text{ (VIII)} \\ \xrightarrow{H_2O} \left[Ar_2B\begin{matrix} OR\\ OH\end{matrix}\right] NH_4 \text{ (IX)} \end{cases}$$

Для доказательства предложенного механизма гидролиза мы получили аммиакаты ряда эфиров диарилборных кислот и исследовали их поведение по отношению к воде. Аммиакаты были получены путем пропускания сухого газообразного аммиака через растворы эфиров диарилборных кислот в изопентане или петролейном эфире. Таким путем были получены аммиакаты н. пропилового, н. бутилового, изобутилового и изоамилового эфиров дифенилборной кислоты, аммиакаты изобутиловых эфиров ди-*p*-хлорфенил- и ди-*p*-бромфенилборной кислот, а также аммиакаты не описанных нами ранее изобутиловых эфиров ди-*p*-толил- и ди-*o*-толилборной кислот.

Перечисленные аммиакаты эфиров диарилборных кислот (за одним только исключением) оказались весьма реакционноспособными соединениями по отношению к воде; при встряхивании с водой при комнатной температуре они быстро превращаются в соли диарилборениевых кислот, из которых при подкислении получаются диарилборные кислоты. Превращение аммиакатов эфиров при действии воды в аммониевые соли диарилборениевых кислот подтверждает предложенный механизм омыления эфиров диарилборных кислот водным аммиаком.

Из перечисленных выше аммиакатов только аммиакат изобутилового эфира ди-*p*-хлорфенилборной кислоты оказался устойчивым по отношению к воде. Не вникая в причины неожиданной устойчивости этого аммиаката, можно заметить, что этот случай лишний раз подтверждает предложенный механизм, так как исходный изобутиловый эфир ди-*p*-хлорфенилборной кислоты не реагирует с водным аммиаком и не образует ди-*p*-хлорфенилборениата аммония.

Аммониевые соли диарилборениевых кислот были получены как путем гидролиза соответствующих аммиакатов, так и непосредственно из эфиров диарилборных кислот. При подкислении аммонийных солей ди-*p*-толил- и ди-*o*-толилборениевых кислот были получены не описанные ранее ди-*p*-толил и ди-*o*-толилборные кислоты. Переэтерификацией изобутиловых эфиров двух последних кислот этаноламином были получены аминоэтиловые эфиры ди-*p*-толил- и ди-*o*-толилборных кислот. Названные эфиры, как и описанные ранее Летсингером с сотрудниками [3, 4] аминоэтиловые эфиры некоторых других диарилборных кислот, представляют собой устойчивые на воздухе кристаллические вещества, которые могут быть успешно использованы для характеристики ди-*o*-толил- и ди-*p*-толилборных кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

н.Бутиловый эфир дифенилборной кислоты. Синтез н.бутилового эфира дифенилборной кислоты производился в тех же условиях, что и описанный ранее синтез изобутилового эфира дифенилборной кислоты [1]. К раствору 1 *мол* фенилмагнийбромида (приготовленного из 24,4 *г* магния, 154 *г* бромбензола и 800 *мл* абсолютного эфира) был прибавлен при —30 ÷ —50° раствор 103 *г* (0,45 *мол*) три-н.бутилбората в 200 *мл* абсолютного эфира. После 10-часового размешивания реакционной смеси при —75°, обработки продуктов реакции 700 *мл* 5%-ной соляной кислоты и этерификации находившейся после гидролиза в смеси фенилборной кислоты н.бутиловым спиртом продукты реакции были расфракционированы в вакууме в токе сухого азота. Выделены фракции:

Фр. I,	т. кип. 95—108°	(1,5 *мм*),	4,2 *г*
Фр. II,	т. кип. 108—110°	(1,5 *мм*);	22,0 *г*
Фр. III,	т. кип. 110—120°	(1,0 *мм*);	9,2 *г*
Фр. IV,	т. кип. 120—120,5°	(1,0 *мм*);	50,0 *г*
Остаток			10,3 *г*

Фракция III имеет d_4^{20} 0,9834; n_D^{20} 1,5471 и представляет собой н.бутиловый эфир дифенилборной кислоты

Найдено %: C_6H_5 64,78; B 4,57
$(C_6H_5)_2BOC_4H_9$. Вычислено %: C_6H_5 64,79; B 4,54

Выход н. бутилового эфира дифенилборной кислоты 46,7% от теорет. Фракция II с d_4^{20} 0,9292 — ди-н. бутиловый эфир фенилборной кислоты. Литературные данные [5], т. кип. 139—140° (10 *мм*); d_4^{25} 0,9166.

Изоамиловый эфир дифенилборной кислоты. В реакцию было взято 0,7 фенилмагнийбромида в 600 *мл* абсолютного эфира и 85 *г* (0,31 *мол*) триизоамилбората в 100 *мл* абсолютного эфира. Синтез и обработка продуктов реакции производились так же, как это было описано для изобутилового и н. бутилового эфиров дифенилборной кислоты, с той разницей, что эфир и образовавшийся после гидролиза продуктов реакции изоамиловый спирт были удалены в вакууме при температуре бани, не превышающей 60°. В результате фракционирования в вакууме в токе сухого азота было выделено 32,8 *г* (42%) изоамилового эфира дифенилборной кислоты с т. кип. 128—129° (2 *мм*); d_4^{20} 0,9710, n_D^{20} 1,5405

Найдено %: C_6H_5 61,10; B 4,21
$(C_6H_5)_2BOC_5H_{11}$. Вычислено %: C_6H_5 61,15; B 4,29

Остаток после выделения изоамилового эфира дифенилборной кислоты был проэтерифицирован 30 *мл* изоамилового спирта. После удаления избытка спирта и фракционирования в вакууме выделено 35,5 *г* (43,5%) диизоамилового эфира фенилборной кислоты с т. кип. 116—117° (2 *мм*); d_4^{20} 0,9221

Найдено %: C_6H_5 29,55; B 4,05
$(C_6H_5)_2B(OC_5H_{11})_2$. Вычислено %: C_6H_5 29,23; B 4,10

н.Пропиловый эфир дифенилборной кислоты. По предыдущему из 0,5 *мол* фенилмагнийбромида и 0,22 *мол* три-н.пропилбората получено 13,46 *г* (27%) н. пропилового эфира дифенилборной кислоты с т. кип. 125—126° (5 *мм*); d_4^{20} 0,9851; n_D^{20} 1,5491

Найдено %: C_6H_5 68,71; B 4,80
$(C_6H_5)_2$ BOC_3H_7. Вычислено %: C_6H_5 68,81; B 4,83

Из остатка после обработки изопентаном выделено 11,1 *г* (48,5%) ангидрида фенилборной кислоты с т. пл. 187—189°.

Все полученные эфиры дифенилборной кислоты представляют собой вязкие бесцветные жидкости, смешиваются во всех отношениях с большинством органических растворителей; при охлаждении до —40 — —50° застывают в стекловидную массу; на воздухе медленно окисляются. Эфиры фенилборной кислоты — бесцветные подвижные жидкости — смешиваются с большинством органических растворителей, очень быстро гидролизуются влагой воздуха, образуя фенилборную кислоту.

Изобутиловый эфир ди-*p*-толилборной кислоты. К эфирному раствору *p*-толилмагнийбромида, приготовленному из 86,0 *г* (0,505 *мол*) *p*-бромтолуола, 12,30 *г* магния и 500 *мл* эфира при —30÷ — 60°, был добавлен раствор 53 *г* (0,23 *мол*) триизобутилбората в 150 *мл* абсолютного эфира. Синтез и обработка продуктов реакции произведены так, как это описано для изобутилового эфира дифенилборной кислоты. В результате фракционирования продуктов реакции в вакууме в токе сухого азота выделено 12,0 *г* (19,6%) изобутилового эфира ди-*p*-толилборной кислоты с т. кип. 146—146,5° (2,5 *мм*); d_4^{20} 0,9630; n_D^{20} 1,5448

Найдено %: $CH_3C_6H_4$ 68,05; B 4,14
$(CH_3C_6H_4)_2BOC_4H_9$. Вычислено %: $CH_3C_6H_4$ 68,47; B 4,05

Кроме эфира ди-*p*-толилборной кислоты в результате гидролиза фракций с т. кип. до 146° (2,5 *мм*) выделено 8,80 *г* (30%) *p*-толилборной кислоты с т. пл. 227—230° и 1,7 *г* ди-*p*-толила с т. пл. 119—121°. В результате дальнейшего фракционирования продуктов реакции, кипящих выше 146,5° (2,5 *мм*), выделено 7,3 *г* три-*p*-толилбора с т. кип. 230—235° (12 *мм*) [6].

Изобутиловый эфир ди-*o*-толилборной кислоты. К охлажденному до —70° раствору 0,22 *мол* триизобутилбората в 100 *мл* абсолютного эфира добавлен при перемешивании в течение 4 час. раствор 0,5 *мол* *o*-толилмагнийбромида в 300 *мл* эфира. Реакционная смесь размешивалась 6 час. при —70° и была оставлена на ночь в охладительной бане. После обычной обработки и фракционирования в вакууме выделено 5,1 *г* изобутилового эфира ди-*o*-толилборной кислоты с т. кип. 135° (1,2 *мм*); d_4^{20} 0,9704; n_D^{20} 1,5440

Найдено %: $CH_3C_6H_4$ 68,34; B 4,06
$(CH_3C_6H_4)_2BOC_4H_9$. Вычислено %: $CH_3C_6H_4$ 68,47; B 4,06

Из продуктов реакции выделено также 30,5 *г* (55%) диизобутилового эфира *o*-толилборной кислоты с т. кип. 110—112° (3 *мм*) и 9,8 *г* (16,3%) три-*o*-толилбора с т. кип. 182—184° (2 *мм*) [6]. Эфиры ди-*p*- и ди-*o*-толилборных кислот — бесцветные, медленно окисляющиеся на воздухе жидкости, смешивающиеся во всех отношениях с органическими растворителями.

Аммиакаты эфиров диарилборных кислот. Для получения аммиакатов раствор 1—2 *г* эфира диарилборной кислоты в сухом изопентане или петролейном эфире насыщался в течение 10—15 мин. сухим газообразным аммиаком. Аммиакаты отфильтровывались, промывались изопентаном или петролейным эфиром и высушивались в вакууме.

Ди-*p*-толилборинат аммония. К 5,0 *мл* 30%-ного водного раствора аммиака добавлено 0,66 *г* изобутилового эфира ди-*p*-толилборной кислоты. После 10-минутного встряхивания аммонийная соль отфильтрована, промыта водой, высушена в вакууме и перекристаллизована из сухого бензола. Выход 0,53 *г* (86,17%); т. пл. 89—91° (в запаянном капилляре); бесцветные листочки, не растворимые в воде, хорошо растворимые в метиловом и этиловом спиртах

Найдено %: N 5,72
$C_{14}H_{20}BO_2N$. Вычислено %: N 5,72

Таблица 1

Получение и свойства аммиакатов эфиров диарилборных кислот

Формула исходного эфира	Растворитель	Выход аммиакатов в % от теорет.	Т. пл. аммиакатов в °С
$(C_6H_5)_2B\,(O—n\text{-}C_3H_4)$	Петролейный эфир	97,5	104—107
$(C_6H_5)_2B\,(O—n\text{-}C_4H_9)$	»	90,3	97—99
$(C_6H_5)_2B\,(O—i\text{-}C_4H_9)$	Изопентан	88,4	103—105
$(C_6H_5)_2B\,(O—i\text{-}C_5H_{11})$	Петролейный эфир	95,3	99—101
$(n\text{-}C_6H_4)_2B\,(O—i\text{-}C_4H_9)$	»	92,4	115—117
$(p\text{-}BC_6H_4)_2B\,(O—i\text{-}C_4H_9)$	»	92,0	113—115
$(p\text{-}CH_3C_6H_4)_2\,(O—i\text{-}C_4H_9)$	»	84,7	77—79
$(o\text{-}CH_3C_6H_4)_2B\,(O—i\text{-}C_4H_9)$	Изопентан	80,0	88—90,5*

* Температура плавления определялась в запаянном капилляре.

Ди-*o*-толилборениат аммония. 0,68 *г* изобутилового эфира ди-*o*-толилборной кислоты обработаны 5,0 *мл* 10%-ного раствора аммиака. Аммонийная соль отфильтрована, промыта водой, тщательно отжата на фильтре, промыта эфиром и высушена в вакууме. Получено 0,56 *г* (89,5%) ди-*o*-толилборениата аммония с т. пл. 97—100° (в запаянном капилляре). Вещество хорошо растворимо в спиртах, плохо растворимо в эфире, не растворимо в воде. При попытке перекристаллизовать соль из бензола она подвергается частичному разложению

Найдено %: N 5,69
$C_{14}H_{20}BO_2N$. Вычислено %: N 5,72

Гидролиз аммиакатов эфиров диарилборных кислот. 0,74 *г* (3 *ммол*) аммиаката изобутилового эфира дифенилборной кислоты были обработаны при комнатной температуре 2,5 *мл* воды. Продукт реакции отфильтрован, высушен в вакууме при 35° и перекристаллизован из бензола. Получено 0,56 *г* (89%) дифенилборениата аммония [1] с т. пл. 108—110°. Смешанная проба с анализированным образцом дифенилборениата аммония плавится при 108—110°. Точно так же гидролизуются водой с образованием соответствующих диарилборениатов аммиакаты н. пропилового, н. бутилового и изоамилового эфиров дифенилборной кислоты, а также аммиакаты изобутиловых эфиров ди-*p*-бромфенил-, ди-*p*-толил- и ди-*o*-толилборной кислот. Аммиакат изобутилового эфира ди-*p*-хлорфенилборной кислоты водой не гидролизуется.

Ди-*p*-толилборная кислота. К взвеси 1,67 *г* ди-*p*-толилборениата аммония в 10 *мл* эфира добавлено 10 *мл* разбавленной (1 : 2) соляной кислоты. После 5-минутного встряхивания эфирный слой отделен, раствор экстрагирован эфиром. Эфирный раствор упарен в вакууме (15—20 *мм*) при 60° в течение 10 мин. По охлаждении содержимое колбочки полностью закристаллизовалось. Продукт реакции промыт небольшим количеством низкокипящего петролейного эфира. Получено 1,25 *г* (88%) ди-*p*-толилборной кислоты с т. пл. 64—65,5°. После перекристаллизации из петролейного эфира вещество плавится при 65—66°; бесцветные мелкие кристаллы, очень хорошо растворимые в большинстве органических растворителей, мало растворимые в изопентане и низкокипящем петролейном эфире

Найдено %: C 80,94; H 7,20; B 5,42
$C_{14}H_{15}BO$. Вычислено %: C 80,04; H 7,20; B 5,15

Ди-*o*-толилборная кислота. Аналогично предыдущему 1,52 *г* ди-*o*-толилборениата аммония обработаны 10 *мл* разбавленной (1 : 2) соляной

кислоты. Остаток после удаления эфира от эфирной вытяжки в течение 10 мин. был нагрет при 60° (15—20 *мм*) и по охлаждении разбавлен изопентаном. Выход ди-*о*-толилборной кислоты 1,20 *г* (92,5%). Хорошо образованные прямоугольные пластинки с т. пл. 64—66°, хорошо растворимые в большинстве органических растворителей, плохо растворимые в изопентане

Найдено %: C 80,07; H 7,26; B 5,15
$C_{14}H_{15}BO$. Вычислено %: C 80,04; H 7,20; B 5,15

Аминоэтиловые эфиры ди-*р*- и ди-*о*-толилборной кислот. Раствор 0,5 *г* изобутилового эфира ди-*р*-толилборной кислоты в смеси 10 *мл* спирта и 2 *мл* воды смешан с 0,2 *г* этаноламина. Получено 0,44 *г* аминоэтилового эфира ди-*р*-толилборной кислоты (из спирта кристаллизуется в виде листочков) с т. пл. 174—176°

Найдено %: N 5,69
$C_{16}H_{20}BON$. Вычислено %: N 5,53

Аналогично из 0,4 *г* изобутилового эфира ди-*о*-толилборной кислоты и 0,2 *г* этаноламина получено 0,35 *г* аминоэтилового эфира ди-*о*-толилборной кислоты. Из спирта кристаллизуется в виде игл с т. пл. 179—180,5°

Найдено %: N 5,65
$C_{16}H_{20}BON$. Вычислено %: N 5,53

Синтез эфиров диарилборных кислот производился в атмосфере азота. Для определения бора и арильных групп был использован метод, предложенный Виттигом с сотрудниками [7].

ВЫВОДЫ

1. Гидролиз эфиров диарилборных кислот водным раствором аммиака протекает через стадию образования аммиакатов эфиров диарилборных кислот с последующим их превращением в диарилборениаты аммония.
2. Синтезирован ряд эфиров диарилборных кислот и их аммиакатов.
3. Получены не описанные ранее ди-*о*-толил- и ди-*р*-толилборные кислоты и их производные.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
20.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Михайлов и В. А. Вавер, ДАН **102**, 531 (1955).
2. Б. М. Михайлов и В. А. Вавер, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 451.
3. R. Letsinger, N. Remes, J. Am. Chem. Soc. **77**, 2489 (1955).
4. R. Letsinger, I. Skoog, J. Am. Chem. Soc. **77**, 2491 (1955).
5. K. Torssell, Acta Chem. Scand. 8, 1779 (1954).
6. G. Wittig, W. Herwig, Ber. 88, 962 (1955).
7. G. Wittig, G. Keicher, A. Rückert, P. Raff., Ann. **563**, 110 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 4

И. Л. КНУНЯНЦ, Р. Н. СТЕРЛИН и В. Е. БОГАЧЕВ

РЕАКЦИИ ФТОРОЛЕФИНОВ

СООБЩЕНИЕ 2. ПОЛУЧЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА 2-ЙОДПЕРФТОРПРОПИЛЕНА

Среди сполна галоидированных олефинов, в которых атом галоида, отличный от фтора, находится у атома углерода, связанного с соседним кратной связью, до последнего времени были известны лишь хлор- и бромолефины. Из подобного рода йодпроизводных, свойства которых представляют несомненный интерес, описан лишь трифторйодэтилен [1].

Наиболее простым путем получения второго члена ряда перфторвинилйодидов — перфторизопропенилйодида — явилось бы дегидрогалоидирование 1-хлор-2-йод-2-гидроперфторпропана, который в свою очередь мог бы быть получен в результате взаимодействия 2-гидроперфторпропилена с хлористым йодом. Действительно, при нагревании $CF_3CH = CF_2$ с небольшим избытком ClJ при 100—120° в течение 10 час. был получен с выходом 56 % 1-хлор-2-йод-2-моногидроперфторпропан, представляющий собой тяжелую жидкость с т. кип. 94—96°. Наряду с $CF_3—CHJ — CF_2Cl$ в небольших количествах выделен также и 1,2-дихлор-2-гидроперфторпропан. Порядок присоединения хлористого йода к 2-гидроперфторпропилену доказывается тем, что при дегидрогалоидировании полученного вещества водным раствором NaOH с выходом 71% получен перфторизопропенилйодид, представляющий собой тяжелую жидкость с т. кип. 51—53°. Совершенно очевидно, что при ином порядке присоединения хлористого йода к 2-гидроперфторпропилену получить перфторизопропенилйодид было бы невозможно.

При рассмотрении работ, посвященных реакциям присоединения спиртов к фторолефинам [2—6], можно прийти к заключению, что с увеличением полярности последних легкость присоединения к ним спиртов увеличивается. Правда, каких-либо количественных данных, характеризующих эту способность, не приведено. Перфторизопропенилйодид оказался наиболее полярным из известных пока перфторвинилгалогенидов; его дипольный момент равен 1,54 *D*. Но даже такая сравнительно высокая полярность оказалась недостаточной для того, чтобы присоединение к нему спирта осуществлялось без катализатора. Присоединением метилового спирта к перфторизопропенилйодиду при нагревании в автоклаве в присутствии триэтиламина получен с выходом 61 % $CH_3OCF_2—CHJ—CF_3$, представляющий собой бесцветную жидкость с приятным запахом, с т. кип. 53°(55 *мм*). Полученный простой эфир представляет известный интерес, поскольку он может служить исходным продуктом для получения эфиров 2,2-дифторакриловой кислоты.

В результате нагревания $CF_3—CHJ—CF_2OCH_3$ с 96%-ной H_2SO_4 был получен с выходом 70% ранее не описанный метиловый эфир α-йод-α-гидроперфторпропионовой кислоты, представляющий собой жидкость с приятным запахом с т. кип. 70—73° (40 *мм*). При дегалоидировании полученного эфира цинком в среде диизоамилового эфира при 150—170° был получен ранее синтезированный другим способом [7] метиловый эфир 2,2-дифторакриловой кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Взаимодействие 2-моногидроперфторпропилена с хлористым йодом. В пробирку из нержавеющей стали емкостью 70 *мл* вносилось 41 *г* хлористого йода (0,25 *мол*); пробирка охлаждалась до —60°, в нее добавлялось 30 *г* жидкого 2-моногидроперфторпропилена (0,23 *мол*), и реакционная смесь нагревалась во вращающемся автоклаве в течение 10 час. при температуре 100—120°. По окончании нагревания пробирка охлаждалась до —60°: не вступивший в реакцию олефин собирался в газометр (0,5 *л*). Продукт реакции, темно-фиолетовая жидкость, промывался несколько раз раствором гипосульфита натрия, затем водой и сушился над сульфатом магния. В результате перегонки выделены: Фракция I с т. кип. 50° (4 *г*), представляющая собой 1,2-дихлор-2-гидроперфторпропан. Фракция II с т. кип. 94—96° (38 *г*), представляющая собой 1-хлор-2-йод-2-моногидроперфторпропан; выход 56%; d_{20}^{20} 2,1142; n_D^{20} 1,3940; найдено *MR* 33,60; вычислено *MR* 33,72; найдено Cl + J 55,20%: F 32,00%: вычислено для C_3HF_5ClJ Cl + J 55,5%; F 32,30%; найдено *M* 290; вычислено для C_3HF_5ClJ *M* 294.

Получение перфторизопропенилйодида. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, дефлегматором и капельной воронкой, помещалось 50 *г* 50%-ного водного раствора KOH (или NaOH). Щелочь нагревалась до 80° и из воронки по каплям добавлялся 1-хлор-2-йод-2-моногидроперфторпропан 43 *г* (0,14 *мол*). Отгоняющийся перфторизопропенилйодид собирался в приемнике, охлажденном до —20°, промывался водой и сушился над сульфатом магния. Собрано 29 *г* сырого продукта, в результате разгонки которого выделено 22 *г* вещества с т. кип. 51—53°, представляющего собой перфторизопропенилйодид, выход 71%; d_{20}^{20} 2,0931; n_D^{20} 1,3710; найдено *MR* 28,51; вычислено *MR* 28,59; найдено J 49,90%; F 36,30%: вычислено для C_3F_5J J 49,30%; F 36,82%; найдено *M* 252; вычислено для C_3F_5J *M* 258.

Присоединение метилового спирта к перфторизопропенилйодиду. В пробирку из нержавеющей стали емкостью 25 *мл* вносилось 32 *г* (1 *мол*) абсолютного метилового спирта, 3,0 *г* триэтиламина и 25 *г* перфторизопропенилйодида. Пробирка закрывалась и реакционная масса нагревалась во вращающемся автоклаве в течение 7—8 час. при 60—70°. По окончании обогревания пробирка охлаждалась до —20° и вскрывалась. Продукт реакции промывался ледяной водой, сушился над сульфатом магния и подвергался перегонке в вакууме. Получено 16 *г* вещества с т. кип. 53° (55 *мм*), представляющего собой 1-метокси-2-йод-2-моногидроперфторпропан; выход 61%.; d_{20}^{20} 2,0207; n_D^{20} 1,4120; найдено *MR* 36,05; вычислено *MR* 35,24.

При применении вместо триэтиламина алкоголята натрия выход продукта снижается до 30%.

Омыление 1-метокси-2-йод-2-моногидроперфторпропана. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и термометром, вносилось 5 *мл* 96%-ной H_2SO_4 и 1 *г* порошка стекла. Колба нагревалась до 70° и из воронки по каплям в течение часа добавлялось 15 *г* (0,052 *мол*) 1-метокси-2-йод-2-моногидроперфторпропана. Реакционная масса выливалась в ледяную воду, выпавшее масло отделялось, водный слой экстрагировался эфиром. Эфирная вытяжка объединялась с маслом и сушилась над сульфатом магния. После отгонки эфира была выделена фракция с т. кип. 70—73° (40 *мм*) в количестве 9.5 *г*, представляющая собой метиловый эфир α-йод-α-моногидроперфторпропионовой кислоты $CF_3—CHJ—COOCH_3$; выход 70%; d_{20}^{20} 1,9846; n_D^{20} 1,4350; найдено *MR* 35,06; вычислено *MR* 35,26; найдено J 47,12%; F 21,60%; вычислено для $C_4H_4O_2F_3J$ J 47,45%; F 21,30%; найдено *M* 261; вычислено для $C_4H_4O_2F_2J$ *M* 268.

Получение метилового эфира 2,2-дифторакриловой кислоты. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и дефлегматором, помещалось 5 *мл* диизоамилового эфира и 2 *г* активированной цинковой пыли. Колба нагревалась до 150—170° и при энергичном перемешивании реакционной смеси из воронки по каплям медленно прибавлялось 4,5 *г* (0,0185 *мол*) метилового эфира α-йод-α-моногидроперфторпропионовой кислоты. Отгоняющийся продукт собирался в ампуле, охлажденной ледяной водой, и подвергался перегонке, в результате которой получена фракция (0,6 *г*) с т. кип. 91—93°, представляющая собой метиловый эфир 2,2-дифторакриловой кислоты; выход 29%; d_{20}^{20} 1,1993; n_D^{20} 1,3375; найдено *MR* 21,06; вычислено *MR* 21,67; найдено С 38,87%; Н 3,52%; вычислено для $C_4H_4O_2F_2$ С 39,34%; Н 3,27%; найдено *M* 114; вычислено для $C_4H_4O_2F_2$ *M* 122. $CH_3OCOCH{=}CF_2$—бесцветная жидкость с резким запахом, легко обесцвечивает бромную воду.

ВЫВОДЫ

1. Дегидрогалоидированием 1-хлор-2-йод-2-гидроперфторпропана получен перфторизопропенилйодид.

2. Присоединением метилового спирта к перфторизопропенилйодиду получен ранее не описанный 1-метокси-2-йод-2-гидроперфторпропан.

3. Омылением этого эфира синтезирован метиловый эфир α-йод-α-гидроперфторпропионовой кислоты, дегалоидированием которого получен метиловый эфир 2,2-дифторакриловой кислоты.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
20.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. J. D. Park, R. Seffl, J. R. Lacher, J. Am. Chem. Soc., 78, 59 (1956).
2. W. Hanford, G. Rigby, Ам. пат. 2409274 (1946).
3. J. D. Park, D. K. Nail, J. Am. Chem. Soc. 70, 1550 (1948).
4. W. T. Miller, J. Am. Chem. Soc. 70, 431 (1948)
5. D. Coffman и др., J. Org. Chem. 14, 747 (1949).
6. R. Haszeldine, J. Chem. Soc. 1953, 3565.
7. J. B. Dichey, G. McNally, Ам. пат. 2571687 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 4

Х. М. МИНАЧЕВ, Н. И. ШУЙКИН, М. А. РЯШЕНЦЕВА, Н. Ф. КОНОНОВ и И. Н. КУРДЮМОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОКИСНО-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕФОРМИНГА БЕНЗИНОВ

СООБЩЕНИЕ 3. ПРЕВРАЩЕНИЯ ФРАКЦИИ С Т. КИП. 89,5—126° БЕНЗИНА НЕФТЕЙ ВТОРОГО БАКУ НА ПАЛЛАДИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

В наших предыдущих сообщениях [1, 2] были приведены экспериментальные данные, полученные при изучении превращений бензиновых фракций некоторых нефтей на платиновых катализаторах. В этих работах было подробно рассмотрено влияние отдельных параметров процесса (температура, давление, объемная скорость и соотношение рециклового газа и исходного продукта) на выход ароматических углеводородов и на активность и стабильность катализаторов. Было также изучено влияние химической природы носителя на активность и стабильность катализатора в условиях реформирования фракции с т. кип. 85—138° бензина нефтей Второго Баку; при этом было показано, что катализатор 0,5% Pt—Al_2O_3 обладает значительным преимуществом (больший выход ароматических углеводородов и меньшее газообразование) по сравнению с катализатором 0,5% Pt—SiO_2.

В настоящем сообщении приводится экспериментальный материал, полученный при изучении превращений фракции с т. кип. 89,5—126° бензина нефтей Второго Баку на двух образцах палладиевого катализатора. Вопрос о применении для реформирования бензинов палладия—металла, менее дефицитного, чем платина, приобретает особенно важное значение в связи с ростом выпуска бензинов, облагороженных каталитическим реформингом. Между тем во всех исследованиях [3—9], посвященных каталитической переработке нефтяных дистиллатов при помощи активных и устойчивых окисно-металлических катализаторов, в качестве металла, отложенного на различных носителях, используется почти исключительно платина.

Исследованные ранее двумя авторами настоящей работы [10] низкопроцентные палладиевые катализаторы (0,05—2,0% Pd на угле) обладали довольно высокой дегидрирующей способностью, однако в условиях превращения бензиновых фракций эти катализаторы быстро утомлялись. Приготовленные позже Шуйкиным и Миначевым с сотрудниками палладиевые катализаторы (0,5% Pd на Al_2O_3 и SiO_2) при исследовании превращений этилциклопентана [11], н. гептана [12], метилциклогексана [13] и этилциклогексана [14] обнаружили, кроме гидро- и дегидрогенизирующих свойств, также и дегидроциклизующую и изомеризующую способности. Однако стабильность этих катализаторов не изучалась.

За последние годы появилось несколько патентов [15—18], в которых для каталитического реформирования бензинов, наряду с платиновыми, предлагаются также и палладиевые катализаторы, отложенные на различных носителях. В этих патентах отсутствуют сведения об активности и стабильности этих катализаторов. В одной из недавних работ [19] тремя из авторов был исследован катализатор, содержащий 0,5% Pd, нанесенного на Al_2O_3, предварительно обработанную разбавленным раствором

фтористоводородной кислоты. Палладированная Al_2O_3 была затем дополнительно обработана H_2S. Катализатор показал хорошую активность и вполне удовлетворительную стабильность при реформировании фракции с т. кип. 98—109° прямогонных бензинов ильско-хадыжинских нефтей с низким (0,0025%) содержанием серы.

Поскольку за последнее время особенно важное значение приобрели нефти Второго Баку, содержащие, в отличие от кавказских, значительно большее количество серы, в настоящем исследовании нами была предпринята попытка изучить активность и стабильность палладиевых катализаторов именно в условиях реформирования фракции с т. кип. 89,5—126° бензина нефтей Второго Баку. Одновременно с целью выяснения доли участия отдельных классов углеводородов при реформировании указанной фракции был проведен подробный анализ как исходного бензина, так и катализатов на содержание в них индивидуальных углеводородов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление образцов катализатора 0,5% Pd—Al_2O_3. Образец № 1. Гидрат окиси алюминия получался осаждением 1 *М* раствора $Al(NO_3)_3$ 12%-ным водным аммиаком. Полученный гидрогель отмывался от ионов NO_3 дистиллированной водой, отфильтровывался и сушился при 130—140° в течение 6—8 час. Высушенная масса прокаливалась при 500° в течение 3—4 час., растиралась в порошок, который затем таблетировался на специальном прессе в цилиндрики диаметром 5 *мм* и высотой 5 *мм*, которые пропитывались раствором H_2PdCl_4 необходимой концентрации, после чего сушились при 110—120°.

Образец № 2 готовился так же, как и № 1, с той разницей, что высушенная при 130—140° масса перед прокаливанием обрабатывалась разбавленной фтористоводородной кислотой (из расчета 0,5% F от веса Al_2O_3). Кислотность образца № 2 характеризовалась pH 6*.

Методика анализов. Как исходный продукт, так и жидкие катализаты анализировались на содержание ароматических углеводородов (сернокислотный метод) и серы (ламповый метод). Индивидуальный состав исходной фракции и катализатов определялся по комбинированному методу [20]. Газообразные продукты катализа анализировались в аппарате Орса-Лунге.

Характеристика исходной фракции бензина. Фракция с т. кип. 89,5—126°, выделенная из бензина нефтей Второго Баку, имела: n_D^{20} 1,4040 и d_4^{20} 0,7187; содержание ароматических углеводородов составляло 7,0 объемн. % и серы 0,017 вес. %.

Разгонка по Энглеру при 741,6 *мм*

Начало кип.	89,5°	90%	113,0°
10%	98,0°	95%	123,0°
50%	99,5°	Конец кип.	126,0°

Фракция расшифрована на 91,4 вес. %, найдено 40 углеводородов, содержание которых было определено количественно. Распределение их по классам показано в табл. 1. Результаты анализа фракции сведены в табл. 2.

Данные табл. 2 позволяют установить групповой состав исходной фракции, приведенный в табл. 3.

В нафтеновой части фракции отношение между содержанием циклопентановых и циклогексановых углеводородов составляет 0,79. В парафиновой

* Навеска порошка катализатора (2,00 *г*) кипятилась в 80 *мл* бидистиллата в течение 1 часа. Содержимое переносилось в мерную колбу емкостью 200 *мл* и доводилось бидистиллатом до метки. В отфильтрованном растворе полученной вытяжки определялось pH ламповым потенциометром ЛП-5.

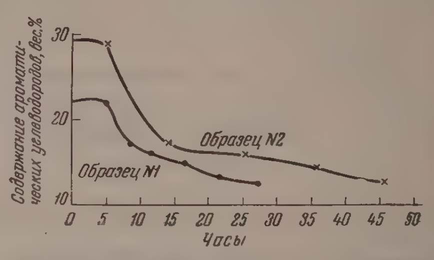
части преобладают углеводороды нормального строения (29,3%). Разветвленные парафиновые углеводороды содержат 42,7% углеводородов с третичным и всего лишь 1,67% с четвертичным атомом углерода (считая на все количество парафиновых углеводородов). При рассмотрении состава парафиновых углеводородов с одинаковым молекулярным весом видно, что из углеводородов состава C_5 и C_6 найдены все возможные изомеры за исключением 2-метилбутана и 2,2-диметилпропана, а из углеводородов состава C_7 отсутствуют только 2,2,3-триметилбутан и 3,3-диметилпентан. Из углеводородов состава C_8 обнаружены н. октан, 2- и 4-метилгептаны, 2,4-диметилгексан и более разветвленный изооктан — 2,3, 4-триметилпентан. Найдено также незначительное количество 2,2,4-триметилгексана (парафина состава C_9). Среди циклопентановых углеводородов преобладают 1,2-диметилциклопентан (транс) — 7,14%, 1,3-диметилциклопентаны (цис- и транс) — 3,17%, этилциклопентан — 1,19% и метилциклопентан — 1,18%. В группе циклогексановых углеводородов основное место занимает метилциклогексан (11,37%) и лишь далее идет циклогексан (3%). Из циклогексанов с двумя метильными группами преобладает 1,3-диметилциклогексан. Во фракции найден также 1,1,3-триметилциклогексан — углеводород, содержащий четвертичный атом углерода. Ароматические углеводороды в порядке уменьшения их процентного содержания во фракции располагаются в ряд: толуол, *m*-ксилол, бензол и *o*-ксилол.

Таблица 1

Распределение углеводородов во фракции с т. кип. 89,5—126° по классам

Классы углеводородов	Число углеводородов
Парафины	19
Циклопентаны	9
Циклогексаны	8
Ароматические углеводороды	4

Условия проведения опытов. Опыты по реформированию фракции с т. кип. 89,5—126° проводились в установке проточного типа с рециркуляцией газов [1] при 20—21 *атм* давления водорода, с объемной скоростью 1,0 час$^{-1}$, 12,6 H_2 : НС и 470—480°. В реактор загружалось 300 *мл* катализатора, который восстанавливался в токе водорода при 320—330° в течение 12 час. Характеристики катализатов № 1 и 2, полученных при реформировании бензина на образцах катализатора № 1 и 2, приведены в табл. 4 и на фигуре. В процессе реформирования фракции наблюдалось весьма незначительное газообразование, и циркулирующая газовая смесь содержала до 99% водорода.



Изменение состава катализатов, полученных на различных образцах катализатора 0,5% Pd — Al_2O_3

Как следует из данных табл. 4 и фигуры, содержание ароматических углеводородов в катализатах № 1 и 2 составляет после первых 5 час. «пробега» образцов катализатора соответственно 22 и 29%. Следует также отметить, что падение содержания ароматических углеводородов до 12% происходит в катализате № 2 медленнее, чем в катализате № 1, что свидетельствует о несколько большей устойчивости образца № 2 катализатора 0,5% Pd — Al_2O_3. В обоих катализатах наблюдается также некоторое расширение фракционного состава (74—130,6° и 63—145° для катализатов № 1 и 2 соответственно после 5-часового «пробега»). Наконец, оба образца катализатора проводят почти полное обессеривание фракции (содержание серы в обоих катализатах 0,001% вместо 0,017% в исходной фракции).

Таблица 2

Индивидуальные углеводороды, содержащиеся во фракции с т. кип. 89,5—126,0°

Наименование углеводородов	Содержани в вес. %	Наименование углеводородов	Содержание в вес. %
		Парафиновые углеводороды	
н. Пентан	0,42	2-Метилгексан	4,62
н. Гексан	3,95	3-Метилгексан	5,23
2-Метилпентан	0,65	3-Этилпентан	0,13
3-Метилпентан	1,01	н. Октан	4,33
2.2-Диметилбутан	0,52	2,4-Диметилгексан	0,75
2,3-Диметилбутан	0,11	2-Метилгептан	3,68
н. Гептан	20,59	4-Метилгептан	3,03
2,2-Диметилпентан	0,22	2,3,4-Триметилпентан	0,75
2,3-Диметилпентан	2,30		
2,4-Диметилпентан	0,30	2,2,4-Триметилгексан	0,14
		Всего	52,7
		Циклопентановые углеводороды	
Метилциклопентан	1,18	1,2-Диметилциклопентан (цис)	0,15
1,1-Диметилциклопентан	0,39	Этилциклопентан	1,19
1,3-Диметилциклопентан (транс)	1,82	1,2,3-Триметилциклопентан (цис-транс-цис)	1,01
1,3-Диметилциклопентан (цис)	1,35	1,1,3-Триметилциклопентан	0,37
1,2-Диметилциклопентан (транс)	7,14		
		Всего	14,6
		Циклогексановые углеводороды	
Циклогексан	3,07	1,2-Диметилциклогексан	0,14
Метилциклогексан	11,34	1,3-Диметилциклогексан	1,46
Этилциклогексан	0,68	1,4-Диметилциклогексан	0,64
1,1-Диметилциклогексан	0,07	1,1,3-Триметилциклогексан	1,08
		Всего	18,5
		Ароматические углеводороды	
Бензол	0,47	*m*-Ксилол	0,50
Толуол	4,46	*o*-Ксилол	0,21
		Всего	5,6
		Расшифровано в % от исходной фракции	91,4
		Остаток в колбе после разгонки в %	2,5
		Потери в %	6,1
		Всего	100,0

В катализатах, полученных после первых 5 час. «пробега» катализаторов, определялся индивидуальный состав углеводородов комбинированным методом [20]*. Деароматизированная часть катализатов

---

* Оптический анализ катализатов № 1 и 2 проводился Ю. П. Егоровым, И. П. Яковлевым и Т. М. Ивановой, за что авторы приносят им благодарность.

подвергалась фракционированию на колонке эффективностью 75 теоретических тарелок. Результаты анализа катализатов № 1 и 2 представлены в табл. 5 и 6. Данные табл. 5 и 6 позволяют установить групповой состав обоих катализатов, приведенный в табл. 7.

Из сопоставления данных группового состава исходной фракции и обоих катализатов (см. табл. 3 и 7) видно, что в катализатах резко уменьшилось содержание циклогексановых углеводородов (с 18,6 в исходной фракции до ~1% в катализатах). Снижение содержания циклопентановых углеводородов оказалось особенно значительным в катализате № 2, в составе которого осталось всего 4,4% циклопентанов вместе 14,6% в исходной фракции. Относительное количество парафиновых углеводородов в составе обоих катализатов, наоборот, заметно повысилось (60,2 и 62,3% в катализатах № 1 и 2 вместо 52,7% в исходной фракции). Следует отметить, что увеличение количества парафиновых углеводородов произошло преимущественно за счет углеводородов с третичным атомом углерода, что особенно заметно на примере состава катализата № 2 (34,6% вместо 22,5% в исходной фракции). Возрастание содержания ароматических углеводородов в катализатах также оказалось неодинаковым (до 20,3 и 26,4% в катализатах № 1 и 2 с 5,6% в исходной фракции).

Таблица 3

Групповой состав фракции с т. кип. 89,5—126°

Классы углеводородов	Содержание в вес.%
Парафины	52,7
в том числе:	
нормальные	29,3
с третичным атомом углерода	22,5
с четвертичным атомом углерода	0,9
Циклопентаны	14,6
Циклогексаны	18,5
Ароматические углеводороды	5,6

Таким образом, сопоставление групового состава исходной фракции и катализатов указывает на наличие более глубокого реформирования фракции в контакте с образцом № 2 катализатора 0,5% $Pd—Al_2O_3$, хотя превращению над обоими образцами катализаторов и подвергаются (в разной степени) все классы углеводородов.

В этом смысле особый интерес представляет сопоставление характера индивидуальных углеводородов, входящих в состав исходной фракции

Таблица 4

Характеристика катализатов, полученных при реформировании фракции с т. кип. 89,5—126°

(470—480°; 20 *атм*; *V* 1,0 час$^{-1}$; 12,6 H_2 : НС)

Время «пробега» катализатора в часах	n_D^{20}	d_4^{20}	Содержание ароматических углеводородов в объемн. %	Время «пробега» катализатора в часах	n_D^{20}	d_4^{20}	Содержание ароматических углеводородов в объемн. %
Катализат № 1				Катализат № 2			
5,00	1,4120	0,725	22,0				
7,50	1,4100	0,723	18,5	5,00	1,4175	0,733	29,0
11,50	1,4085	0,723	16,0	14,50	1,4090	0,723	17,0
16,50	1,4080	0,722	15,0	25,00	1,4085	0,723	15,5
21,50	1,4070	0,720	13,0	35,50	1,4075	0,720	14,0
27,00	1,4065	0,719	12,5	45,50	1,4060	0,719	12,0

катализата № 2. Из сравнения данных табл. 2 и 6 видно, что только парафиновые углеводороды состава C_5 и C_6 присутствуют в катализате № 2 почти в тех же количествах, что в исходной фракции. Из углеводородов состава C_7 вместо шести изомеров присутствуют семь (найдено 0,52%

Таблица 5

Индивидуальные углеводороды, содержащиеся в катализате № 1

Наименование углеводородов	Содержание в вес. %	Наименование углеводородов	Содержание в вес. %
Парафиновые углеворороды			
н. Пентан	1,07	2-Метилгексан	1,10
н. Гексан	6,89	3-Метилгексан	6,61
2-Метилпентан	1,11	3-Этилпентан	0,88
3-Метилпентан	1,20	2,2,3-Триметилбутан	0,09
2,2-Диметилбутан	0,79	н. Октан	2,37
2,3-Диметилбутан	0,26	2,4-Диметилгексан	2,51
н. Гептан	19,36	2,3-Диметилгексан	2,92
2,2-Диметилпентан	0,35	2-Метилгептан	4,98
2,3-Диметилпентан	0,98	4-Метилгептан	0,26
2,4-Диметилпентан	0,45	3-Метилгептан	0,06
3,3-Диметилпентан	1,10	3-Этилгексан	0,17
		Всего	60,2
Циклопентановые углеводороды			
Метилциклопентан	0,72	Этилциклопентан	1,23
1,1-Диметилциклопентан	0,23	1,2,3-Триметилциклопентан (цис-транс-цис)	1,04
1,3-Диметилциклопентан (транс)	3,65	1,1,3-Триметилциклопентан	0,11
1,3-Диметилциклопентан (цис)	0,63		
1,2-Диметилциклопентан (транс)	3,17	Всего	10,8
Циклогексановые углеводороды		*Ароматические углеводороды*	
Циклогексан	0,22	Бензол	3,25
Метилциклогексан	0,51	Толуол	14,75
1,1-Диметилциклогексан	0,07	*m*-Ксилол	0,82
1,2-Диметилциклогексан	0,07	*o*-Ксилол	0,81
1,4-Диметилциклогексан	0,13	*p*-Ксилол	0,35
		Этилбензол	0,35
Всего	1,0	Всего	20,3
		Расшифровано в %	92,3
		Нерасшифровано в % парафино-нафтеновой части катализата	1,5
		Остаток в колбе после разгонки в %	2,5
		Потери в %	3,7
		Всего	100,0

3,3-диметилпентана). Содержание н. гептана уменьшилось на 2,89% 2,3-диметилпентана на 1,36%. Одновременно возросло содержание 2,4-диметилпентана на 1,49%, 2-метилгексана на 6% и 3-метилгексана на 3,49%. Из углеводородов состава C_8 вместо четырех изомеров получено десять (найдены 3-метилгептан 0,26%, 2,3-диметилгексан 0,31%, 3-этилгексан 0,26%, 2-метил-3-этилпентан 0,37%, 2,2,3-триметилпентан—0,55% и др.). Содержание 2,4-диметилгексана увеличилось на 1,34% и 4-метилгептана на 3,15%. Одновременно содержание 2-метилгептана уменьшилось на 3,62%. Помимо 10 изомеров н. октана, приведенных в табл. 6, оптическим методом обнаружено присутствие 2,5-диметилгексана и 3,3-диметилгексана. Из 9 циклопентановых углеводородов в катализате

Таблица 6

Индивидуальные углеводороды, содержащиеся в катализате № 2

Наименование углеводородов	Содержание, в вес. %	Наименование углеводородов	Содержание, в вес. %
Парафиновые углеводороды			
н. Пентан	0,35	н. Октан	3,42
н. Гексан	4,25	2,3-Диметилгексан	0,31
2-Метилпентан	1,11	2,4-Диметилгексан	2,09
3-Метилпентан	0,95	3,4-Диметилгексан	0,06
2,2-Диметилбутан	0,15	2-Метилгептан	0,06
2,3-Диметилбутан	0,27	3-Метилгептан	0,26
н. Гептан	17,7	4-Метилгептан	6,18
2,2-Диметилпентан	0,53	3-Этилгексан	0,26
2,3-Диметилпентан	0,94	2-Метил-3-этилпентан	0,37
2,4-Диметилпентан	1,79	2,2,3-Триметилпентан	0,55
3,3-Диметилпентан	0,52	2,3,4-Триметилпентан	0,42
2-Метилгексан	10,63	2,2,5-Триметилгексан	0,29
3-Метилгексан	8,72		
3-Этилпентан	0,08		
		Всего	62,3
Циклопентановые углеводороды		*Циклогексановые углеводороды*	
Метилциклопентан	1,3	Метилциклогексан	0,61
1,3-Диметилциклопентан (транс)	1,44	1,1-Диметилциклогексан	0,14
1,2-Диметилциклопентан (транс)	1,7	Всего	0,8
Всего	4,4		
Ароматические углеводороды			
Бензол	1,74	*o*-Ксилол	2,03
Толуол	18,80	*p*-Ксилол	0,87
m-Ксилол	2,03	Этилбензол	0,87
		Всего	26,4
		Расшифровано в %	93,9
		Остаток в колбе после разгонки в %	2,3
		Потери в %	3,8
		Всего	100,0

Таблица 7

Групповой состав катализатов

Классы углеводородов	Катализаты, содержание в вес. % № 1	№ 2
Парафины	60,2	62,3
в том числе:		
парафины нормальные	29,7	25,7
парафины с третичным атомом углерода	28,1	34,6
парафины с четвертичным атомом углерода	2,4	2,0
Циклопентаны	10,8	4,4
Циклогексаны	1,0	0,8
Ароматические углеводороды	20,3	26,4

№ 2 осталось только 3, причем содержание транс-1,2-диметилциклопентана уменьшилось на 5,44%. Из 8 циклогексановых углеводородов, присутствовавших в исходной фракции, в катализате обнаружено только 2 и то в незначительных количествах (метилциклогексан — 0,61% и 1,1-диметилциклогексан — 0,14%). Количество ароматических углеводородов увеличилось с 4 до 6. Последние в порядке уменьшения их содержания во фракции располагаются в ряд: толуол, *m*- и *o*-ксилол, бензол, *p*-ксилол и этилбензол. Таким образом, в результате катализа фракции с т. кип. 89,5—126° на образце № 2 катализатора 0,5% $Pd—Al_2O_3$ (обработанной HF) получен катализат с высоким содержанием толуола и разветвленных парафиновых углеводородов.

На основании проведенного исследования образование, например, наиболее важного углеводорода — толуола, представляется протекающим по следующей схеме:

CH_3 H (10,7%) CH_3
C—C—C—C—C—C—C (2,4%)
C_2H_5 (1,2%)

О взаимных превращениях других углеводородов можно судить при сопоставлении данных табл. 2, 5 и 6.

ВЫВОДЫ

1. В присутствии двух различных образцов палладиевого катализатора (0,5% $Pd — Al_2O_3$), отличающихся методом обработки, проведено реформирование фракции с т. кип. 89,5—126° бензина нефтей Второго Баку при 470—480°, 20 *атм*, объемной скорости 1 $час^{-1}$ и 12,5 H_2 : НС.

2. Установлено, что оба образца проводят дегидрогенизацию шестичленных цикланов, превращение пятичленных цикланов в шестичленные с последующей их дегидрогенизацией и обессеривание фракции, сопровождающиеся некоторым расширением фракционного состава. В присутствии образца № 2 катализатора в процесс образования ароматических углеводородов вовлекается большее число пятичленных цикланов и парафиновых углеводородов, чем в контакте с катализатором № 1. Кроме того, катализат № 2 характеризуется бо́льшим содержанием разветвленных парафиновых углеводородов.

3. Исследован индивидуальный состав исходной фракции и двух катализатов комбинированным методом.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
13.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, М. А. Ряшенцева и Н. Ф. Кононов, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 1223.
2. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, Н. Ф. Кононов, И. Л. Гаранин и М. А. Ряшенцева, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 1472.
3. V. Haensel, G. R. Donaldson, Ind. Eng. Chem. 43, 2102 (1951).
4. Н. И. Шуйкин, Н. Г. Бердникова и С. С. Новиков, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 269.
5. Н. И. Шуйкин, Н. Г. Бердникова и С. С. Новиков, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 879.

6. F. G. Ciapetta, J. B. Hunter, Ind. Eng. Chem. 45, 147 (1953).
7. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, Е. Д. Тулупова и Ю. П. Егоров, ДАН 99, 777 (1954).
8. V. Haensel, Petr. Process. 5, 82 (1950).
9. M. L. Kastens, R. Suterland, Ind. Eng. Chem. 42, 582 (1951).
10. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев и А. М. Рубинштейн, ДАН 79, 89 (1951).
11. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, Е. Д. Тулупова и Ю. П. Егоров, ДАН 95, 1211 (1954).
12. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, Л. М. Феофанова, Е. Г. Трещова и Т. П. Юдкина, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 1067.
13. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, Л. М. Феофанова, Е. Г. Трещова, Т. П. Юдкина и А. Е. Агрономов, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 501.
14. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, В. Л. Виноградов и Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 598.
15. F. G. Ciapetta, Англ. пат. 686641 28.01 (1953); Ам. пат. 2550531, 24.04 (1951); РЖХим. 13, 27342, (1955); С. А. 46, 6821 (1952).
16. R. T. Hartwig, Ам. пат. 2643214, 23.06 (1953); РЖХим. 16, 38638 П (1954).
17. C. V. Berger, V. Haensel, Ам. пат. 2642383, 16.06 (1953); РЖХим, 12, 31527 П (1954); С. А. 47, 11717 (1953).
18. V. Haensel, C. F. Gerald, Ам. пат. 2478916, 16.08 (1949); 2625504, 13.01 (1953); С. А. 45, 10567 (1951); 47, 3552 (1953).
19. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев и М. А. Ряшенцева, ДАН 101, № 1, 107 (1955).
20. Г. С. Ландсберг и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН 1951, 100.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 4

АЛ. А. ПЕТРОВ, С. Р. СЕРГИЕНКО, А. Л. ЦЕДИЛИНА, М. П. ТЕТЕРИНА, А. Н. КИСЛИНСКИЙ и Г. Д. ГАЛЬПЕРН

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

СООБЩЕНИЕ 1. ИЗОМЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛКАНОВ СОСТАВА C_6—C_8

В последние годы в ряде опубликованных работ отмечалось, что углеводороды насыщенного характера под давлением водорода в присутствии катализаторов, обычно алюмосиликатов или галоидированной окиси алюминия, содержащих добавки металлов VIII группы, претерпевают значительную изомеризацию [1—4]. Следует отметить, что эта гетерогенная реакция изомеризации насыщенных углеводородов нашла уже широкое промышленное использование во всевозможных модификациях каталитического реформинга низкооктановых бензинов прямой гонки (платформинг, гудриформинг, катформинг и др.).

Если вопросам приготовления катализаторов, получивших название бифункциональных, и условиям ведения процессов уделено достаточно внимания, то значительно меньшее количество работ посвящено изучению реакций индивидуальных углеводородов в тех же условиях. В этом направлении исследовались, в большинстве случаев, лишь превращения алканов нормального строения. Исключение составляют работы Чиапетты и Хантера [4], в которых приведены результаты исследования изомеризации некоторых разветвленных гексанов и гептанов. Так как исследование изомерных превращений индивидуальных углеводородов различного строения представляет несомненный интерес и для выяснения механизма реакций изомеризации и для изучения термодинамических и кинетических параметров реакционноспособности углеводородов, то было решено предпринять систематическое исследование изомерных превращений большого числа индивидуальных углеводородов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование изомерных превращений углеводородов проводилось в проточной системе в специальной установке, предназначенной для изучения реакций, протекающих под давлением. Принципиальная схема установки описана в работах Шуйкина с сотрудниками [3]. Применявшаяся нами аппаратура имела, кроме того, регулятор давления, позволяющий поддерживать заданное давление независимо от количества проходящего через установку водорода [5]. В качестве катализатора использовался таблетированный алюмосиликат типа катализатора Гудри с нанесенной на него путем пропитки раствором хлороплатината платиной в количестве 0,5% по весу. Начальная активность такого катализатора проверялась по изомеризации н. гептана. При температуре 370°, давлении 10 *атм*, объемной скорости 1,0 $час^{-1}$ и молярном соотношении водорода к сырью, равном 4, образование разветвленных гептанов составляло 70%, при общем выходе жидких продуктов 90—92%. Следует отметить, что увеличение давления, в данном случае, приводило к усилению реакций гидрокрекинга и к снижению выхода жидких продуктов (до 80% при 25 *атм*).

Все опыты по изомеризации индивидуальных углеводородов проведены при 10 *атм*, молярном соотношении водорода к сырью, равном 4, и объем-

ной скорости 1,0 час$^{-1}$. Температуры опытов: для гексанов 380°, для гептанов 370°, для октанов 360°. Естественно, что результаты работ по изомеризации во многом зависят от точности анализа углеводородных смесей в полученных катализатах. Американские исследователи использовали для этих целей масс-спектрограф, где точность измерений концентрации отдельных компонентов достигает 1 %. Мы применили исследование спектров: комбинационного рассеяния и инфракрасных.

Спектры комбинационного рассеяния регистрировались фотографическим способом на спектрографе ИСП-51; возбуждение их производилось синей и фиолетовой линиями ртути 4358 и 4047Å. Частоты (волновые числа) линий определялись путем компарирования негативов на компараторе ИЗА-2 с последующим нахождением значений по графику дисперсии прибора. Интенсивности линий оценивались визуально при компарировании и корректировались при последующем просмотре спектра на спектропроекторе ДСП-1. Частоты и интенсивности линий являются средними величинами, полученными соответственно по трем и двум спектрам. Подробности о методике см. литературу [6, 7]. Для более точной оценки интенсивности отдельных линий в спектрах комбинационного рассеяния нами, в тех же условиях, снимался спектр индивидуального алкана, имеющего максимальную концентрацию в исследуемых смесях (2-метилпентан, 3-метилгексан, 3-метилгептан). Кроме того, в ряде случаев снимались искусственно составленные смеси алканов с концентрациями, близкими к составу полученных в опытах изомеризатов.

Метод инфракрасной спектроскопии позволял уточнить среднюю степень разветвленности исследуемого образца главным образом в целях количественного определения образующихся нормальных алканов. Степень разветвленности определялась по отношению оптических плотностей полос поглощения в области

$$3{,}51 - 3{,}38\mu \left(\frac{I3{,}51}{I3{,}38}\ ;\ \frac{I3{,}42}{I3{,}38}\right).$$

Подробности этого метода были опубликованы ранее [8, 9]. В этой работе соответствующие отношения были измерены для нормальных монометил- и диметилзамещенных алканов состава $C_6 - C_8$, а также для смесей изомерных алканов различной степени разветвленности. Для правильной интерпретации инфракрасных спектров изомеризатов необходимо было отделить углеводороды нормального строения от диметилзамещенных, что производилось путем предварительной разгонки на колонке эффективностью в 15 теоретических тарелок. Кроме того, катализаты разгонялись на колонке эффективностью в 35 теоретических тарелок, что позволило выделить н. алканы, а также смеси 2-метил- и 3-метилалканов, составляющих главную массу изомеризатов. По свойствам этой выделенной фракции мы имели возможность определить соотношение между 2-метил и 3-метилалканами и тем самым проверить данные спектральных анализов.

Применявшиеся в работе углеводороды были синтезированы по реакциям Гриньяра и Гриньяра — Вюрца. Выделяемые в качестве промежуточных продуктов третичные спирты дегидратировались над чистой окисью алюминия при 280°. Гидрирование олефинов проводилось над платинированным углем при 180—200°. Способы получения и свойства алканов приведены в табл. 1.

Результаты изомеризации десяти индивидуальных алканов, а также отмеченные знаком* данные Чиапетты и Хантера [4] приведены в табл. 2—4. Те же таблицы содержат вычисленные, по данным Россини с соавторами [10], равновесные концентрации соответствующих алканов для температур, отвечающих условиям наших опытов. Из данных, приведенных в табл. 2—4, видно, что изомеризация нормальных и мало разветвленных алканов протекает достаточно быстро, причем концентрации отдельных компонентов в изомеризатах, в общем, соответствуют расчетным данным, получен-

Таблица 1

Свойства использованных в работе углеводородов

Углеводород	Т. кип. в °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Способ получения
3-Метилпентан	62,5—63	1,3765	0,6641	Из магнийбромэтила и метилэтилкетона через диэтилметилкарбинол
2-Метилгексан	90—91	1,3849	0,6786	Из магнийбромбутила и ацетона через диметилбутилкарбинол
3-Метилгексан	91,5—91,6	1,3884	0,6860	Из магнийбромпропила и метилэтилкетона через метилэтилпропилкарбинол
2,3-Диметилпентан	89—90	1,3917	0,6950	Из магнийбромизопропила и метилэтилкетона через метилэтилизопропилкарбинол
2,2-Диметилпентан	79—80	1,3828	0,6750	Из магнийхлортрет.бутила и бромаллила
3-Этилпентан	93—93,5	1,3935	0,6969	Из магнийбромэтила и этилпропионата через триэтилкарбинол
н. Октан	125—125,5	1,3974	0,7027	Дегидратация октанола-1
2-Метилгептан	117—118	1,3953	0,6975	Из магниййодметила и метиламилкетона через диметиламилкарбинол
2,4-Диметилгексан	108—108,5	1,3956	0,7009	Из магнийбромэтила и метилизобутилкетона через метилэтилизобутилкарбинол
2,2,3,3-Тетраметилбутан	105—106	Т. пл.	100°	Из магнийбромметила и хлорида пентаметилэтанола

ным Россини. Однако превращение мало разветвленных алканов в углеводороды с несколькими разветвлениями, а также — в углеводороды с четвертичным углеродным атомом происходит уже значительно труднее, вследствие чего при изомеризации нормальных и мало разветвленных алканов устанавливается «равновесие» особого типа, которое в дальнейшем условно будет называться «реальным равновесием»*. Характерной особенностью этого «реального равновесия» является то, что концентрации нормальных и монозамещенных алканов, по абсолютным значениям, превышают вычисленные, вследствие отсутствия, или наличия в незначительных количествах, сильно разветвленных алканов. В то же время относительные пропорции нормальных и монозамещенных алканов сохраняются в полном соответствии с расчетными данными Россини. В табл. 2—4 мы приводим графу «реальное равновесие», где рассчитаны такие концентрации алканов состава C_6— C_8, которые могут образоваться при условии, что изомеризация сдвинута, в основном, в сторону нормальных и монозамещенных углеводородов (для октанов включены также 2,4- и 2,5-диметилгексаны). Практически «реальный равновесный состав» рассчитывается следующим образом.

В тех случаях, где это возможно (гексан, гептаны), учитывается количество фактически образующихся дизамещенных углеводородов (например суммарное содержание 2,3- и 2,2-диметилбутанов, образующихся при изомеризации н. гексана, 2-метилпентана и 3-метилпентана, составляло 10%). Остаток (в данном случае 90%) распределяется между н. гексаном,

* Строго говоря, это состояние не может быть названо равновесным, так как со стороны некоторых сильно разветвленных алканов мы не получим изомеризатов того же состава. Поэтому правильнее говорить о реально достижимых концентрациях, подразумевая те концентрации, которые могут быть получены в результате изомеризации нормальных и мало разветвленных алканов в данных условиях на данном катализаторе. В то же время расчетная величина концентрации компонентов, отвечающих реальному равновесию, достаточно хорошо отражает общую картину изомеризационных процессов и имеет большое практическое значение, особенно при оценке возможностей изомеризации сравнительно высокомолекулярных углеводородов.

Таблица 2

Изомерные превращения гексанов

Исходный углеводород	Температура опыта в °С	Состав продуктов изомеризации в %					Отношение 2-метил : 3-метилпентанов	Σ 2-метил и 3-метилпентанов в %	Фактор селективности (концентрация фр. C_6 в катализате)
		н. гексан	2-метилпентан	3-метилпентан	2,3-диметилбутан	2,2-диметилбутан			
н.Гексан*	385	25	38	25	6	6	1,5	63	0,91
2-Метилпентан*	385	25	37	26	7	6	1,4	63	0,94
3-Метилпентан	380	15—20	45—50	25	Следы	∼5	2	65—70	—
2,3-Диметилбутан*	371	16	24	15	33	12	1,6	39	0,97
2,2-Диметилбутан*	372	8	10	6	11	65	1,7	16	0,98
Равновесная смесь по данным Россини при 377°**	—	21	32	18	10	19	1,8	50	—
Реальное равновесие при 377°	—	27	39	22	Σ дизамещенных 10		1,8	61	—

* По данным [4].

** Изменение температуры порядка нескольких десятков градусов практически мало влияет на состав равновесной смеси. Поэтому рассчитанные значения равновесных смесей здесь и в дальнейшем приведены лишь для одной температуры, отвечающей приближенно средней температуре опытов.

2- и 3-метилпентанами, причем относительные количества каждого изомера определены по константам равновесия, вычисленным из данных Россини. Для более высокомолекулярных углеводородов (октаны), ввиду невозможности количественной оценки образовавшихся сильно разветвленных углеводородов, расчет реального равновесия проведен с учетом только констант равновесия фактически образующихся шести октанов. Нетрудно убедиться, что совпадение между вычисленными «реальными равновесными концентрациями» и экспериментально полученными, при изомеризации нормальных, монозамещенных и некоторых дизамещенных алканов, довольно хорошее. Добавим, что получить идеальную равновесную смесь в данных условиях практически невозможно, так как увеличение времени контакта, повышение температуры опытов или активности катализатора приводит наряду с увеличением степени изомеризации к усилению реакций гидрокрекинга, причем обычно наиболее сильно подвержены гидрокрекингу разветвленные углеводороды (ср. данные по фактору селективности в табл. 1—3).

Следует отметить, что в значениях свободной энергии 2,3-диметилпентана, приводимых Россини, вкралась где-то ошибка, так как действительное значение этой величины должно быть, по-видимому, значительно выше. Это видно прежде всего из того, что изомеризат 2,3-диметилпентана содержал не более 5% исходного алкана, в то время как по расчетным данным Россини эта величина должна составлять 25%. Столь глубокая изомеризация 2,3-диметилпентана была констатирована после сопоставления спектров комбинационного рассеяния света изомеризата со спектром специально составленной смеси н. гептана, 2-метилгексана, 3-метилгексана и 2,3-диметилпентана (25%). Кроме того, при перегонке на колонке из изомеризата 2,3-диметилпентана была выделена фракция с т. кип. 88—92° (т. кип. 2,3-диметилпентана 89,8°), которая по данным инфракрасных спектров состояла практически полностью из монозамещенных гептанов. Интересно отметить, что теоретические подсчеты теплоты образования и свободной энергии 2,3-диметилпентана, выполненные Татевским, также превышают соответствующие значения, приводимые Россини, причем расхождения достигают: для ΔH^0_{25} 1000 *кал/мол*, а для ΔZ^0_{327} 2850 *кал/мол*

Таблица 3

Изомерные превращения гептанов

Исходный углеводород	Температура опыта в °C	Состав продуктов изомеризации в %									Σ 2-метил- и 3-метилпентанов в %	Отношение 2-метил-: 3-метилпентанов	Фактор селективности
		н. гептан	2-метилгексан	3-метилгексан	2,3-диметилпентан	2,4-диметилпентан	2,2-диметилпентан	3,3-диметилпентан	2,2,3-триметилбутан	3-этилпентан			
н.Гептан*	353	22	27	45	—	6	—	—	—	—	72	0,6	0,86
2-Метилгексан	370	15—20	20—25	45	Следы?	5	5	Следы	—	—	65—70	0,45—0,5	0,85
3-Метилгексан	370	15—20	20—25	45	Следы?	5	5	—	—	—	65—70	0,45—0,5	0,85
2,3-Диметилпентан	370	Следы	30	45	5	15	сл.	—	—	—	75	0,6	0,75
2,4-Диметилпентан*	313	2	12	13	24	27	14	8	—	—	23	0,9	0,94
Тот же*	343	7	16	15	9	7	5,5	4,5	—	1	31	1,05	0,65
2,2-Диметилпентан	370	10	25	45	Следы	5—10	10	—	—	—	70	0,55	0,75
2,2,3-Триметилбутан*	354	—	6	12	5	5	6	—	66	—	18	0,5	0,93
3-Этилпентан	370	20	25	45	—	5	5	—	—	Следы	70	0,55	0,85
Равновесие по Россини при 377°	—	11,5	16,5	22,5	25	6	6	7	3	2	39	0,73	—
«Реальное равновесие» при 377°	—	21	28	41	—	Σ2,2-и 2,4-диметилпентанов 10%		—	—	—	69	0,73	—

Таблица 4

Изомерные превращения октанов

Исходный углеводород	Температура опыта, в °C	Состав продуктов изомеризации в %						Σ остальных 12 октанов в %	Σ монозамещенных в %	Отношение 2-метил-: 3-метилгептанов	Фактор селективности
		н. октан	2-метилгептан	3-метилгептан	4-метилгептан	2,4-диметилгексан	2,5-диметилгексан				
н.Октан*	316	38	11	33	18	—	—	—	62	0,3	0,97
То же*	348	21	24	26	14	—	—	—	64	0,9	0,68
» »	360	30	Монозамещенных —60 %			Дизамещенных 10%; обнаружен 2,4-диметилгексан		—	60	—	0,85
2-Метилгептан	360	10	Монозамещенных — 70%; найдены: 2- и 3-метилгептаны			Дизамещенных 20%; найдены: 2,4-диметилгексан (в основном) и 2,5-диметилгексан		—	70	—	0,8
2,4-Диметилгексан	360	—	Монозамещенных— 50%; найдены: 2-метил- и 3-метилгептаны			35—40	10—15	—	50	—	0,65
2,2,3, 3-Тетраметилбутан	360	Не изомеризуется						—	—	—	~1,0
Равновесие по Россини при 377°	—	10	16	18	6	11	9	30	40	0,89	—
«Реальное равновесие» (с учетом 6 изомеров)	—	14	23	26	9	16	12	—	58,	0,89	—

[11]. За исключением 2,3-диметилпентана значения свободных энергий остальных алканов, приводимые в работах Россини с соавторами, судя по экспериментальным данным настоящей работы, отличаются большей точностью. Расхождение между вычисленными и полученными в наших опытах концентрациями алканов в равновесных смесях не превышают погрешностей эксперимента и анализа.

Хотя специальных исследований по кинетике изомеризации отдельных углеводородов нами не проводилось, все же можно дать некоторую относительную оценку этих величин. Так, среди гексанов скорость изомеризации возрастает следующим образом: 2,2-диметилбутан, 2,3-диметилбутан<н. гексан<2-метилпентан<3-метилпентан. Интересно, что соответствующий ряд у гексенов (в присутствии чистого алюмосиликатного катализатора) имеет несколько другую последовательность, а именно: 2,3-диметилбутен-2<2-метилпентен-2<3-метилпентен-2<н.гексен<3,3-диметилбутен-1 [12]. Скорость изомеризации гептанов возрастает в следующем ряду: 2,2,3-триметилбутан<н. гептан<2,4-диметилпентан<2,2-диметилпентан<2,3-диметилпентан<метилгексаны<этилпентан.

Механизм изомеризации алканов

Прежде чем перейти непосредственно к механизму изомеризации, т. е. к выяснению путей перехода углеводородов одних структурных форм в другие, необходимо остановиться на некоторых общих вопросах химизма процессов, проходящих в присутствии водорода на полифункциональных катализаторах. Как уже видно из названия, любой катализатор, применяемый для изомеризации насыщенных углеводородов, состоит, по крайней мере, из двух активных начал: а) изомеризующего, функцию которого выполняют обычно алюмосиликаты или активированная обработкой фтористоводородной кислотой окись алюминия, и б) гидрирующе-дегидрирующего, функцию которого выполняют добавки металлов VIII группы, чаще всего платины или никеля.

Рассмотрим прежде всего ряд вопросов, связанных с выяснением характера взаимодействия изомеризующей и гидрирующей функций катализатора, а также роли водорода и давления в этом каталитическом процессе. Надо сказать, что некоторые из поставленных здесь вопросов уже были предметом обсуждения в ранее опубликованных работах [13]. Поэтому вполне естественно, что мы вынуждены использовать как часть опубликованных экспериментальных данных, так и выводы из этих публикаций. Со своей стороны мы дополним эти факты новыми, полученными нами, и попытаемся дать общую картину изомеризации насыщенных углеводородов в присутствии полифункциональных катализаторов. Несомненно, что присутствие в составе катализатора металлов VIII группы вызывает реакции дегидрирования алканов в алкены, а цикланов — в циклены и далее — в ароматические углеводороды. Так как вопросам превращения цикланов будет посвящена отдельная работа, мы рассмотрим здесь только реакции алканов. По имеющимся в литературе расчетным данным, равновесная смесь гексан $\rightleftarrows$ гексен + H_2 при 377° содержит 10% алкенов [14]. В наших опытах при пропускании гептана над полифункционным катализатором в токе водорода при 377° и атмосферном давлении был получен катализат, содержащий ~12% непредельных углеводородов, что находится в хорошем соответствии с расчетами, выполненными Фростом [14].

Давление водорода резко снижает равновесную концентрацию олефинов до 1% при 25 *атм* и 3% при 10 *атм* (гексан 377°). Фактическая же концентрация олефинов в наших опытах по изомеризации была еще более низкая благодаря применению четырехкратного избытка водорода. Конечно, при столь низкой концентрации олефинов (десятые доли процента) уже не имеют места процессы полимеризации и перераспреде-

ления водорода, т. е. отсутствует тот комплекс превращений непредельных углеводородов, который обычно происходит в процессах каталитического крекинга и который является одной из основных причин отложения кокса на алюмосиликатном катализаторе. Именно благодаря этому обстоятельству поверхность катализатора остается длительное время чистой, что способствует сохранению его активности. С другой стороны, как уже отмечено выше, при контакте алканов с полифункциональным катализатором даже при повышенных давлениях все же образуется некоторое количество олефиновых углеводородов, которые, по-видимому, и претерпевают изомерные превращения, точно так же как претерпевают изомерные превращения обычные олефиновые углеводороды в присутствии кислых катализаторов. Однако, применяя достаточно большое давление, можно, очевидно, настолько подавить образование олефинов, что изомеризация будет заторможена. Действительно, в работе [4] было найдено, что повышение давления при изомеризации гексана заметно уменьшает выход разветвленных углеводородов, однако при атмосферном давлении изомеризация не идет, а наблюдается сильный гидрокрекинг. Так, например, повышение давления от 10 до 20 *атм* снижает выход разветвленных гексанов вдвое, а при 50 *атм* реакция прекращается вовсе. В то же время, по мере повышения температуры опытов, влияние давления на изомеризацию постепенно ослабевает, и при 410° практически исчезает (проверено до 50 *атм*). Однако нет сомнений, что, применяя более высокие давления, можно добиться заметного торможения изомеризации и для этой температуры.

Другая роль водорода, а также и давления, по нашему мнению, заключается в увеличении скоростей реакций гидрирования $\rightleftarrows$ дегидрирования, благодаря чему практически каждая молекула исходного алкана могла бы быть подвергнута соответствующему превращению. Понятно, что лимитирующей по скорости реакцией здесь является гидрирование (бимолекулярная реакция, протекающая при низкой концентрации алкенов), в то время как непосредственно изомеризация, т. е. изменение углеродного скелета углеводорода, протекает благодаря ионному характеру достаточно быстро. Термин «скорость реакции гидрирования — дегидрирования» имеет здесь несколько необычный смысл, так как видимая скорость реакции в данном случае равна нулю ввиду того, что изменения концентрации олефинов, за исключением, конечно, начального момента, не происходит. Однако благодаря известной динамичности равновесия фактически в процесс дегидрирования вовлекаются все новые и новые молекулы алканов. Есть указания, правда, для совершенно иной реакции, что скорость реакции в момент равновесия или, точнее, относительное количество молекул, реагирующих в единицу времени, мало отличается от скорости той же реакции вдали от равновесия [15]. Все это дает нам основание утверждать, что именно алкены, по американской терминологии «потенциальные алкены», являются непосредственными участками изомеризации алканов.

Помимо этих соображений имеется также ряд косвенных опытных данных, свидетельствующих об участии алкенов в процессах изомеризации насыщенных углеводородов. Сюда относится полная потеря активности катализатора после обработки его органическими основаниями (пиридин, амины). Известно, что аналогичная потеря каталитической активности в отношении изомеризации олефинов известна и для алюмосиликатного катализатора, и для активированной окиси алюминия. Обработка содой, т. е. замена катионообменного водорода на натрий, также приводит к отравлению полифункционального катализатора. Следует отметить, что обработка полифункционального катализатора пиридином или содой вызывает отравление только изомеризующей функции (кислотной части) катализатора и последний, неактивный в отношении изомеризации, сохраняет свою активность в отношении дегидрирования, например циклогексана, в бензол. В то же время можно привести примеры, когда отравле-

нию подвергается гидрирующе-дегидрирующая функция катализатора, а изомеризующая его активность сохраняется, конечно, полностью только в отношении изомеризации олефинов. Сюда относятся отравления сернистыми соединениями [16]. Другим доказательством непосредственного участия в реакциях олефиновых углеводородов является значительный гидрокрекинг некоторых сильно разветвленных парафинов. Ранее нами было показано, что в присутствии алюмосиликатного катализатора олефиновые углеводороды, имеющие заместители в β-положении друг к другу, подвержены более значительному распаду по сравнению с олефинами иного строения [17]. Особенно легко распадается в присутствии алюмосиликата диизобутилен. Аналогичная зависимость существует также между строением парафинов и склонностью их к реакциям гидрокрекинга в присутствии полуфункционального катализатора. Так, 2,2,4-триметилпентан при температуре 360° и давлении 10 *атм* практически полностью превращается в изобутан, оставаясь в то же время неизмененным в присутствии чистого алюмосиликата или платинированного алюмосиликата, отравленного пиридином. Кроме того, из данных, приведенных в табл. 2—4, видно, что наименьший фактор селективности среди гептанов и октанов имеют 2,4-диметилпентан и 2,4-диметилгексан, что всецело связано со значительным гидрокрекингом этих углеводородов. И, наконец, изучение продуктов гидрокрекинга алканов показало, что молекула углеводорода рвется, в этих условиях, преимущественно посередине цепи, что в свою очередь очень характерно для явлений каталитического крекинга олефинов на алюмосиликатном катализаторе. Итак, непосредственно изомеризующейся частицей является олефиновый углеводород, изменение строения которого объяснимо наличием на поверхности катализатора подвижных ионов водорода. Дальнейший процесс изомеризации может быть представлен следующим образом: хемосорбция образовавшегося олефина на по-

$$R_1-CH=CH-CH_2-R_2+HA \rightarrow R_1-CHA-CH_2-CH_2-R_2$$

верхности катализатора, затем регенерация молекулы углеводорода, проходящая с отрывом протона от углеводородного атома, находящегося в β-положении по отношению к углероду, связанному с катализатором. Далее — гидрирование алкилциклопропана с образованием алкана, изомерного исходному

$$R_1-CH\boxed{A}\,\boxed{H}CH-R_2 \ (\text{с } CH_2) \longrightarrow \left[R_1-CH-CH-R_2 \ (\text{с } CH_2)\right] + H_2 \longrightarrow R_1-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-R_2$$

Промежуточная форма алкилциклопропана заключена нами в скобки, так как, вероятнее всего, замыкание новой углерод-углеродной связи и гидрирование старой протекает почти одновременно, и существование циклической формы очень непродолжительно.

Вышеуказанный механизм изомеризации алканов весьма близок к предложенному одним из нас механизму изомеризации непосредственно олефиновых углеводородов [12]. Однако на направление изомеризации насыщенных углеводородов, в известной степени, должны влиять закономерности гидрирования алкилциклопропанов, а именно — присоединение водорода к наиболее гидрогенизованным атомам углерода. Именно этим обстоятельством можно объяснить сравнительную устойчивость структур 2,2-диметилбутана и 2,2,3-триметилбутана. Особого внимания заслуживает устойчивость структуры гексаметилэтана, совершенно не претерпевающего в этих условиях изомерных превращений, несмотря на то, что термодинамически этот углеводород должен быть также весьма реакционноспособным. Очевидно, устойчивость этого алкана, кстати говоря, не подвергающегося в этих условиях и деструкции, может быть объяснена только

невозможностью образования из него алкенов, что лишний раз свидетельствует о непосредственном участии в реакциях изомеризации и гидрокрекинга ненасыщенных углеводородов.

В заключение следует отметить, что в случае проведения изомеризации при пониженных температурах в составе катализатов можно наблюдать некоторое отклонение от термодинамических соотношений. Так, при изомеризации н. октана при 316° наблюдается относительно высокий выход 3- и 4-метилгептанов и пониженный выход 2-метилгептана. Объяснение этому факту следует искать в первичном акте изомеризации, в образовании алкенов. Кратная связь в образовавшихся октенах, по-видимому, находится преимущественно ближе к центру цепи, что ведет к накоплению, в первую очередь, монометилированных октанов с более центральными положениями боковой метильной группы. В опытах же при более высоких температурах успевает установиться равновесие с соотношениями отдельных компонентов, близкими к термодинамическим (см. табл. 4, опыты с н. октаном при 348 и 360°).

ВЫВОДЫ

1. Проведено систематическое экспериментальное исследование реакции изомеризации алканов состава C_6— C_8 под давлением водорода, и полученные опытные данные сопоставлены с расчетными термодинамическими величинами.

2. Предложен механизм изомерных превращений углеводородов насыщенного характера в присутствии полифункциональных катализаторов, согласно которому первой стадией реакции является образование олефинов.

3. Получен ряд новых данных о связи между структурой и реакционноспособностью углеводородов.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
19.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Haensel, G. Donaldson, Ind. Eng. Chem. 43, 2102 (1951).
2. Н. И. Шуйкин, Н. Г. Бердникова и С. С. Новиков, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 879.
3. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, Л. М. Феофанова, Е. Г. Трещова и Т. Г. Юдкина, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 1067.
4. F. Ciapetta, J. Hunter, Ind. Eng. Chem. 45, 147, 155 (1953).
5. С. М. Локтев, А. Л. Константинов и И. А. Антощук, Труды Института нефти 8, 185 (1956).
6. Г. С. Ландсберг и Б. А. Казанский, Определение индивидуального состава прямой гонки. Проект инструкции АН СССР, М., 1950 (машинописное издание).
7. Г. С. Ландсберг, П. А. Бажулин и М. И. Сущинский, Основные параметры спектров комбинационного рассеяния углеводородов, Изд. АН СССР, М., 1956.
8. Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, серия физ., № 6, 703 (1954).
9. Ю. П. Егоров и А. А. Петров, ЖАХ 11, вып. 4, стр. 483 (1956).
10. E. Prosen, K. Pitzer, F. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Stand. 34, № 3, 255 (1945).
11. В. М. Татевский, Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах, Изд. МГУ, М., 1953, стр. 134; Уч. записки МГУ, вып. 174, стр. 244, 1955.
12. Ал. А. Петров, Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 1, стр. 124.
13. G. Mills, H. Heinemann, T. Milliken, A. Oblad, Ind. Eng. Chem. 45, 134 (1953); F. Ciapetta, там же, стр. 162.
14. А. В. Фрост, Н. П. Моор, Сб., «Крекинг углеводородов», 1936, стр. 316—333.
15. J. Wilson, R. Dickinson, J. Am. Chem. Soc. 59, 1358 (1937).
16. H. Heineman, H. Shalit, W. Briggs, Ind. Eng. Chem. 45, 800 (1953).
17. А. А. Петров, ДАН 90, № 2, 195 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 4

И. Н. НАЗАРОВ и А. Ш. ШАРИФКАНОВ

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ 58. СИНТЕТИЧЕСКИЕ ОБЕЗБОЛИВАЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА

XIX. Синтез бензойных и феноксиуксусных эфиров 1-алкенил-2,5-диметил-4-этинил-4-пиперидолов

Как уже сообщалось раньше [1—4], в нашей лаборатории ведутся систематические исследования по синтезу новых анестезирующих веществ на базе различных 4-пиперидонов. Целью настоящей работы являлось выяснение влияния непредельных радикалов при азоте на физиологическую (анестезирующую) активность бензойных и феноксиуксусных эфиров 2,5-диметил-4-этинил-4-пиперидолов.

Исходные 1-алкенил-2,5-диметил-4-этинил-4-пиперидолы (I)—(III) синтезированы с высокими выходами (выше 70%) конденсацией ацетилена под давлением [5] с 1-алкенил-2,5-диметил-4-пиперидонами, которые описаны в предыдущем сообщении [6].

$$\text{1-R-2,5-}(CH_3)_2\text{-4-пиперидон} \xrightarrow[KOH]{HC\equiv CH,\ 5-10\ атм} \text{1-R-2,5-}(CH_3)_2\text{-4-}(HC\equiv C)\text{-4-OH-пиперидин}$$

$R = CH_2CH = CH_2$ (I)

$R = CH_2CH = CHCH_3$ (II)

$R = CH_2CH = C(CH_3)_2$ (III)

При этой реакции 1-алкенил-2,5-диметил-4-этинил-4-пиперидолы (I)—(III) образуются в виде жидкой смеси пространственных изомеров, трудно поддающихся разделению.

Для выделения индивидуальных соединений жидкая смесь изомеров превращалась в кристаллические хлоргидраты, которые подвергались дробной кристаллизации из спирта, и полученные индивидуальные хлоргидраты превращались обратно в свободные основания. Таким способом из смеси изомерных 1-аллил-2,5-диметил-4-этинил-4-пиперидолов (I) выделены два индивидуальных изомера: α-форма с т. пл. 92—93° (27% от общего количества смеси) и β-форма с т. пл. 78—79° (3% от общего количества смеси). Из смеси изомерных 1-кротил-2,5-диметил-4-этинил-4-пиперидолов (II) выделен только один γ-изомер с т. пл. 79—80° в количестве 17%, а остаток трудно поддается разделению дробной кристаллизацией. Из смеси изомерных 1-(γ, γ-диметилаллил)-2,5-диметил-4-этинил-4-пиперидолов (III) выделены два изомера: γ-форма с т. пл. 90—91° в количестве 25% и β-форма с т. пл. 85—86° в количестве 5%. После выделения указанных выше количеств индивидуальных изомеров остальное количество пиперидолов осталось в виде неразделенной смеси изомеров.

Для фармакологического исследования были синтезированы бензойные и феноксиуксусные эфиры 1-алкенил-2,5-диметил-4-этинил-4-пипери-

долов (IV)—(VIII), которые получались этерификацией пиперидолов (I)—(III) хлорангидридами бензойной и феноксиуксусной кислот в растворе сухого пиридина или бензола [7].

(IV) (V) (VI)

(VII) (VIII)

Полученные эфиры (IV)—(VIII) в виде хлоргидратов подвергались испытанию на поверхностную анестезию по методу Ренье в лаборатории М. Д. Машковского (ВНИХФИ им. Орджоникидзе). Оценка анестезирующего действия этих эфиров произведена по сравнению с новокаином и дикаином. γ-Изомеры феноксиуксусных эфиров (V), (VIII) имеют очень слабое анестезирующее действие. Бензойный эфир γ-формы I-(γ, γ-диметилаллил)-2,5-диметил-4-этинил-4-пиперидола (VII) оказался плохо растворимым в воде и не подвергался испытанию, а β-форма (VII) обладает раздражающим действием. Только бензойные эфиры (IV) и (VI) показали высокую активность, и особенно интересным оказался бензойный эфир γ-формы 1-кротил-2,5-диметил-4-этинил-4-пиперидола (VI), который в 1%-ном растворе имеет анестезирующую активность, равную дикаину в той же концентрации, а токсичность его почти в 3,5 раза ниже токсичности дикаина. Результаты испытания этих двух эфиров приведены в таблице.

Таблица

Испытуемое соединение	Т. пл. хлоргидрата в °С	Индекс анестезии, концентрация в %			Индекс после стерилизации при концентрации в 0,25%	Средняя смертельная доза в мг/кг
		0,25	1	2		
Новокаин				479		63,1
Дикаин		1300	1300			8,5
Эфир (IV)	175—176 (γ-форма)	923	1300		381	
Эфир (VI)	211—212 (γ-форма)	629	1300		773	29,2

Как видно из таблицы, эфир (IV) значительно теряет свою активность после стерилизации (в 0,25%-ном растворе), в то время как бензоат 1-кротил-2,5-диметил-4-этинил-4-пиперидола (VI) является вполне устойчивым к стерилизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1-Аллил-2,5-диметил-4-этинил-4-пиперидол. (I). Конденсация γ-пиперидонов с ацетиленом под давлением проводилась в металлическом реакторе емкостью 1,5 *л*, описанном в предыдущем сообщении [5]. В реактор помещено 400 *мл* сухого эфира и 105 *г* порошкообразного едкого кали.

Воздух из реактора вытеснен азотом, после чего при энергичном перемешивании и охлаждении до —8° смесь насыщалась ацетиленом под давлением 6 *атм*, которое поддерживалось в течение всей реакции. Затем в реактор через металлическую капельную воронку, работающую под давлением, в течение 2 час, прилит раствор 157 *г* 1-аллил-2,5-диметил-4-пиперидона [т. кип. 76° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4750] [6] в 200 *мл* сухого эфира. После прибавления пиперидона смесь перемешивалась еще 30 мин. и была гидролизована водой (210 *мл*). Эфирный слой отделен, водный слой экстрагирован эфиром, продукт нейтрализован углекислым газом и высушен прокаленным сульфатом натрия. После отгонки эфира и разгонки продукта в вакууме получено 143,5 *г* (выход 80%) смеси стереоизомерных 1-аллил-2,5-диметил-4-этинил-4-пиперидолов (I) в виде густой жидкости с т. кип. 92—94° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5000; d_4^{20} 0,9836; найдено *MR* 57,80; вычислено *MR* 58,35

Найдено %: N 7,17; 7,11
$C_{12}H_{19}ON$. Вычислено %: N 7,28

Полученная смесь стереоизомерных пиперидолов не кристаллизуется при охлаждении и была превращена в хлористоводородные соли. Путем дробной кристаллизации из абсолютного спирта получены два индивидуальных хлоргидрата;

1) Хлоргидрат γ-изомера с т. пл. 212—213° в количестве 47 *г*, или 29% от общей смеси изомеров

Найдено %: Cl 15,33; 15,47
$C_{12}H_{20}ONCl$. Вычислено %: Cl 15,45

Хлоргидрат обработан раствором соды и основание извлечено эфиром. После отгонки эфира остаток закристаллизовался. Продукт перекристаллизован из петролейного эфира, при этом получен γ-изомер пиперидола (1) с т. пл. 92—93°

Найдено %: N 7,22; 6,99
$C_{12}H_{19}ON$. Вычислено %: N 7,28

2) Хлоргидрат β-изомера с т. пл. 193—194° в количестве 5 *г* или 3% от общей смеси изомеров

Найдено %: Cl 15,61; 15,80
$C_{12}H_{20}ONCl$. Вычислено %: Cl 15,45

Хлоргидрат превращен в свободное основание и таким образом получена β-форма пиперидола (1) с т. пл. 78—79°

Найдено %: N 7,36; 7,12
$C_{12}H_{19}ON$. Вычислено %: N 7,28

Смешанная проба γ-формы (т. пл. 92—93°) с β-формой (т. пл. 78—79°) плавилась при 58—63°, а проба их хлоргидратов — при 165—175°.

1-Кротил-2,5-диметил-4-этинил-4-пиперидол (II). Взято 450 *мл* сухого эфира, 70 *г* порошкообразного едкого кали и 118 *г* 1-кротил-2,5-диметил-4-пиперидона [т. кип. 87—89° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4761] [6]. Реакция проводилась, как описано выше. Получено 100 *г* (76%) смеси стереоизомерных 1-кротил-2,5-диметил-4-этинил-4-пиперидолов (II) в виде густой некристаллизующейся жидкости с т. кип. 98—102° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5020; d_4^{20} 0,9781; найдено *MR* 62,54; вычислено *MR* 62,94

Найдено %: N 7,01; 6,80
$C_{13}H_{21}ON$. Вычислено %: N 6,75

Путем дробной кристаллизации хлоргидратов из абсолютного спирта

было выделено 20 *г*, или 17% от общей смеси индивидуального хлоргидрата с т. пл. 208—209°

Найдено %: Cl 14,65; 14,58
$C_{14}H_{22}ONCl$. Вычислено %: Cl 14,55

Хлоргидрат обработан раствором соды, выделившееся основание извлечено эфиром; получена γ-форма пиперидола (II) с т. пл. 79—80°

Найдено %: N 6,79; 7,09
$C_{13}H_{21}ON$. Вычислено %: N 6,75

1-(γ,γ-диметилаллил)-2,5-диметил-4-этинил-4-пиперидол (III). В реакцию взято 98 *г* порошкообразного едкого кали, 500 *мл* сухого эфира и 162 *г* 1-(γ, γ-диметилаллил)-2,5-диметил-4-пиперидона [т. кип. 84—86° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4810] [6]. После разгонки продукта реакции в вакууме получено 130 *г* (выход 73%) смеси стереоизомерных 1-(γ, γ-диметилаллил)-2,5-диметил-4-этинил-4-пиперидолов в виде густой некристаллизующейся жидкости с т. кип. 118—120° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5030; d_4^{20} 0,9692; найдено *MR* 67,44; вычислено *MR* 67,58

Найдено %: N 6,44; 6,35
$C_{14}H_{23}ON$. Вычислено %: N 6,33

Путем дробной кристаллизации хлоргидратов из абсолютного спирта выделен индивидуальный хлоргидрат γ-изомера с т. пл. 205—206° в количестве 36 *г*, или 25% от общей смеси

Найдено %: Cl 13,50; 13,24
$C_{14}H_{24}ONCl$. Вычислено %: Cl 13,77

Хлоргидрат превращен в свободное основание; получена γ-форма пиперидола (III) с т. пл. 90—91° (из петролейного эфира)

Найдено %: N 6,43; 6,22
$C_{14}H_{23}ON$. Вычислено %: N 6,33

Оставшаяся после выделения γ-изомера смесь хлоргидратов была превращена в основание, которое при длительном стоянии частично закристаллизовалось. Кристаллы отжаты под водоструйным насосом, перекристаллизованы из петролейного эфира и таким образом получено 6,2 *г* (~5% от общей смеси) β-изомера пиперидола (III) с т. пл. 85—86°

Найдено %: N 6,55; 6,50
$C_{14}H_{23}ON$. Вычислено %: N 6,33

Хлоргидрат β-изомера плавится при 147—148°

Найдено %: Cl 14,05
$C_{14}H_{24}ONCl$. Вычислено %: Cl 13,77

Смешанная проба γ-формы (т. пл. 90—91°) с β-формой (т. пл. 85—86°) плавилась при 58—62°, а проба их хлоргидратов — при 143—168°.

Бензойный эфир γ-формы 1-аллил-2,5-диметил-4-этинил-4-пиперидола (IV). Смесь 4,6 *г* хлоргидрата γ-формы 1-аллил-2,5-диметил-4-этинил-4-пиперидола (т. пл. 212—213°), 8,4 *г* хлористого бензоила и 10 *мл* сухого пиридина нагревалась при 120—125° в течение 2 час. и оставлена на ночь. На другой день продукт разбавлен 30 *мл* абсолютного эфира, после чего осадок отфильтрован, дважды перекристаллизован из абсолютного спирта; получено 3,4 *г* хлоргидрата бензойного эфира γ-формы 1-аллил-2,5-диметил-4-этинил-4-пиперидола с т. пл. 175—176°

Найдено %: C 68,40; 68,45; H 7,47; 7,36; N 4,43; 4,50; Cl 10,62; 10,66
$C_{19}H_{24}O_2NCl$. Вычислено %: C 68,30; H 7,24; N 4,19; Cl 10,63

Феноксиуксусный эфир γ-формы 1-аллил-2,5-диметил-4-этинил-4-пиперидола (V). В 8 *мл* сухого бензола растворено 4,2 *г* γ-формы 1-аллил-2,5-диметил-4-этинил-4-пиперидола (т. пл. 92—93°) и внесено 0,5 *г* магния в виде мелких стружек. Затем при перемешивании прибавлено по каплям 10,2 *г* хлорангидрида феноксиуксусной кислоты. Смесь нагревалась на металлической бане при 100—110° в течение 5 час. и затем при 110—120° в течение 5 час. Бензол и избыток хлорангидрида отогнаны в вакууме, остаток растворен в воде, экстрагирован эфиром, обработан раствором соды и выделившееся основание многократно экстрагировано эфиром. Продукт реакции без перегонки превращен в хлористоводородную соль и после нескольких перекристаллизаций из смеси спирта с ацетоном (1 : 1) получено 0,5 *г* чистого хлоргидрата феноксиуксусного эфира γ-формы 1-аллил-2,5-диметил-4-этинил-4-пиперидола с т. пл. 166—167°.

Найдено %: C 66,10; 66,07; H 7,19; 7,19; N 4,08; 4,18; C 9,78; 9,62
$C_{20}H_{26}O_3NCl$. Вычислено %: C 65,99; H 7.20; N 3,85; Cl 9,76

Бензойный эфир γ-формы 1-кротил-2,5-диметил-4-этинил-4-пиперидола (VI). Смесь 3,6 *г* хлоргидрата γ-формы 1-кротил-2,5-диметил-4-этинил-4-пиперидола (т. пл. 208—209°), 5,5 *г* хлористого бензоила и 7 *мл* сухого пиридина нагревалась при 120—130° в течение 2,5 час. и оставлена на ночь. На другой день осадок отфильтрован, промыт абсолютным спиртом и после двух перекристаллизаций из спирта получено 2,9 *г* хлоргидрата бензойного эфира 1-кротил-2,5-диметил-4-этинил-4-пиперидола с т. пл. 211—212°

Найдено %: C 69,22; 69,41; H 7,39; 7,13; N 4,11; 4,32; Cl 10,41; 10,26
$C_{20}H_{26}O_2NCl$. Вычислено %: C 69,05; H 7,54; N 4,02; Cl 10,20

Бензойный эфир γ-формы 1-(γ,γ-диметилаллил)-2,5-диметил-4-этинил-4-пиперидола (VII). Смесь 4 *г* хлоргидрата γ-формы 1-(γ, γ-диметилаллил-2,5-диметил-4-этинил-4-пиперидола (т. пл. 205—206°), 5,6 *г* хлористого бензоила и 10 *мл* сухого пиридина нагревалась при 120—125° в течение 2,5 часа. Выпавший осадок отфильтрован и после двух перекристаллизаций из абсолютного спирта получено 3,5 *г* хлоргидрата бензойного эфира γ-формы 1-(γ, -γ-диметилаллил)-2,5-диметил-4-этинил-4-4-пиперидола с т. пл. 217—218°

Найдено %: C 69,69; 70,03; H 7,78; 7,72; N 4,06; 4,22; Cl 9,81; 9,88
$C_{21}H_{28}O_2NCl$. Вычислено %: C 69,60; H 7,80; N 3,87; Cl 9,81

Феноксиуксусный эфир γ-формы 1-(γ, γ-диметилаллил)-2,5-диметил-4-этинил-4-пиперидола (VIII). Смесь 4 *г* хлоргидрата γ-формы 1-(γ, γ-диметилаллил)-2,5-диметил-4-этинил-4-пиперидола (т. пл. 205—206°), 7,5 *г* хлорангидрида феноксиуксусной кислоты и 10 *мл* сухого пиридина нагревалась при 100—110° в течение 2 час. После обычной обработки получено 0,5 *г* хлоргидрата феноксиуксусного эфира γ-формы 1-(γ, γ-диметилаллил)-2,5-диметил-4-этинил-4-пиперидола с т. пл. 177—178° (из смеси спирта с ацетоном)

Найдено %: C 67,01; 67,07; H 7,73; 7,65; N 3,61; 3,72; Cl 9,29; 9,44
$C_{22}H_{30}O_3NCl$. Вычислено %: C 67,40; H 7,72; N 3,57; Cl 9,06

Бензойный эфир β-формы 1-(γ, γ-диметилаллил)-2,5-диметил-4-этинил-4-пиперидола (VII). Смесь 2,5 *г* хлоргидрата β-формы-1- (γ, γ-диметилаллил)-2,5-диметил-4-этинил-4-пиперидола (т. пл. 147—148°), 3,5 *г* хлористого бензоила и 5 *мл* сухого пиридина нагревалась при 120—125° в течение 3 час. и после охлаждения разбавлена 5 *мл* абсолютного эфира. Выпавший осадок хлоргидрата эфира (VII) отфильтрован и после пере-

кристаллизации из абсолютного спирта плавился при 206—207° (получено чистого хлоргидрата 0,5 *г*)

Найдено %: C 69,91; 69,64; H 7,82; 7,83; N 3,96; 4,25; Cl 9,55; 9,73.
$C_{21}H_{28}O_2NCl$. Вычислено %: C 69,60; H 7,80; N 3,87; Cl 9,81

ВЫВОДЫ

1. При конденсации 1-алкенил-2,5-диметил-4-пиперидонов с ацетиленом под давлением 5 *атм* получены с высоким выходом соответствующие 1-алкенил-2,5-диметил-4-этинил-пиперидолы (I)—(III) в виде смеси пространственных изомеров, которые разделяются на индивидуальные соединения путем дробной кристаллизации их хлоргидратов.

2. Этерификацией пиперидолов (I) — (III) хлорангидридами бензойной и феноксиуксусной кислот получены их бензойные и феноксиуксусные эфиры (IV) — (VIII), которые были подвергнуты фармакологическому испытанию на поверхностную анестезию. Из испытанных эфиров наиболее ценным оказался бензойный эфир 1-кротил-2,5-диметил-4-этинил-4-пиперидола (VI), который в 1%-ном растворе обладает активностью, равной дикаину (в этой же концентрации), а токсичностью почти в 3,5 раза ниже дикаина.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
и
Казахский государственный университет
им. С. М. Кирова

Поступило
20.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, В. Я. Райгородская и В. А. Руденко, Изв. АН СССР, ОХН 1949, 504.
2. И. Н. Назаров, Д. В. Соколов и В. В. Ракчеева, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 80.
3. И. Н. Назаров, Д. В. Соколов и Г. С. Литвиненко, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 95.
4. И. Н. Назаров и Б. В. Унковский, ЖОХ, 3181 (1956).
5. И. Н. Назаров, И. Л. Котляревский и В. Ф. Рябченко, ЖОХ 23, 1900 (1953).
6. И. Н. Назаров, А. Ш. Шарифканов и К. Ф. Данилова, ЖОХ 27, 1693 (1957).
7. A. Spasov, Ber. 75, 779 (1942).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 4

И. Н. НАЗАРОВ, А. Ш. ШАРИФКАНОВ и К. Ф. ДАНИЛОВА

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ 59. СИНТЕТИЧЕСКИЕ ОБЕЗБОЛИВАЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА

XX. Синтез бензойных и феноксиуксусных эфиров 1-алкенил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидолов

В предыдущем сообщении [1] описан ряд бензоатов и феноксиацетатов 1-алкенил-2,5-диметил-4-этинил-4-пиперидолов, среди которых отдельные соединения обладают сильным анестезирующим действием. Продолжая эти исследования, мы решили синтезировать бензоаты и феноксиацетаты 1-алкенил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидолов с целью выяснить влияние этильного радикала (вместо этинильного) на физиологическую активность этих соединений.

Исходные 1-алкенил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидолы (I)—(III) получены с высокими выходами (выше 70%) конденсацией этиллития [2,3] с 1-алкенил-2,5-диметил-4-пиперидонами, которые были описаны в предыдущем сообщении [4]

O, CH_3, CH_3, N, R $\xrightarrow{C_2H_5Li}$ C_2H_5, OH, CH_3, CH_3, N, R

$R = CH_2CHCH_2$; (I)

$R = CH_2CHCHCH_3$; (II)

$R = CH_2CHC(CH_3)_2$. (III)

Как в случае с ацетиленом [1], при этой реакции 1-алкенил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидолы (I)—(III) образуются в виде некристаллизующейся смеси пространственных изомеров.

Для выделения индивидуальных соединений полученные смеси изомерных пиперидолов (I)—(III) превращались в хлористоводородные соли. Последние подвергались дробной кристаллизации из спирта, и выделенные индивидуальные хлоргидраты вновь переводились в свободные основания. Таким путем из смеси изомерных 1-аллил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидолов (I) выделены два стереоизомера: γ-форма с т. пл. 64—65° в количестве 50% от общей смеси изомеров и жидкая β-форма в количестве ~15% от общей смеси изомеров. Из смеси изомерных 1-кротил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидолов (II) удалось выделить только один кристаллический γ-изомер с т. пл. 37—38° в количестве 44% от общей смеси изомеров. Из смеси изомерных 1-(γ,γ-диметилаллил)-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидолов (III) выделен также только один изомер. Остальное количество вещества во всех опытах оставалось в виде неразделенной смеси изомеров.

Этерификацией 1-алкенил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидолов (I)—(III) хлорангидридами бензойной и феноксиуксусной кислот были получены отвечающие им бензоаты и феноксиацетаты (IV)—(VIII)

Полученные бензойные и феноксиуксусные эфиры 1-алкенил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидолов (IV) — (VIII) в виде хлористоводородных солей подвергались испытанию на поверхностную анестезию по методу Ренье в лаборатории проф. М. Д. Машковского (ВНИХФИ им. С. Орджоникидзе). Оценка анестезирующего действия синтезированных эфиров

C_2H_5, $OCOC_6H_5$, CH_3, N, CH_3, $CH_2CH{=}CH_2$

(IV)

C_2H_5, $OCOCH_2OC_6H_5$, CH_3, N, CH_3, $CH_2CH{=}CH_2$

(V)

C_2H_5, $OCOC_6H_5$, CH_3, N, CH_3, $CH_2CH{=}CHCH_3$

(VI)

C_2H_5, $OCOCH_2OC_6H_5$, CH_3, N, CH_3, $CH_2CH{=}CHCH_3$

(VII)

C_2H_5, $OCOC_6H_5$, CH_3, N, CH_3, $CH_2CH{=}C(CH_3)_2$

(VIII)

произведена по сравнению с новокаином и дикаином. Все испытанные эфиры показали высокую активность и в особенности феноксиуксусный эфир 1-кротил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидола (VII), который в 0,05%-ной концентрации обладает анестезирующим действием, равным действию дикаина в 0,25%-ной концентрации, но токсичность его также выше дикаина приблизительно в 2 раза. Результаты испытания приведены в таблице.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1-Аллил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидол (I). В трехгорную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и трубкой для пропускания азота (синтез проводился в атмосфере сухого азота), помещено 800 *мл* петролейного эфира (т. кип. 36—40°), 14 *г* мелко нарезанного металлического лития и по каплям в течение 1,5 часа при перемешивании прибавлен раствор 130 *г* бромистого этила в 400 *мл* петролейного эфира. Смесь нагревалась при слабом кипении эфира 2 часа до полного растворения лития. К приготовленному эфирному раствору этиллития при —6° прибавлено по каплям 67 *г* 1-аллил-2,5-диметил-4-пиперидона [т. кип. 76° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4745] [4] в 100 *мл* петролейного эфира, после чего смесь при перемешивании нагревалась 2 часа. Продукт гидролизован при охлаждении разбавленной (1 : 2) соляной кислотой, эфирный слой отделен и два раза промыт разбавленной соляной кислотой. Объединенный кислый водный раствор обработан щелочью, выделившееся основание отделено, многократно экстрагировано эфиром и после сушки разогнано в вакууме. Получено 11,4 *г* исходного пиперидона и 57,5 *г* (выход ~72%) смеси стереоизомерных 1-аллил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидолов в виде густой

Таблица

Результаты фармакологических испытаний эфиров

Испытуемое соединение	Т. пл. хлоргидрата в °C	Индекс анестезии, концентрация в %						Индекс после стерилизации, концентрация в %		Средняя смертельная доза в мг/кг
		0,05	0,1	0,25	0,5	1	2	0,25	0,5	
Новокаин							479			63,1
Дикаин			947	1196	—	1300				8,5
(IV) 4-C_2H_5, 4-$OCOC_6H_5$, 3-CH_3, 2-CH_3, N-$CH_2CH=CH_2$ (пиперидин)	125—126 (γ-форма) 167—168 (β-форма)	—	—	654 410	— 889	1300 *	—	717	168	29,1
(V) 4-C_2H_5, 4-$OCOCH_2OC_6H_5$, 3-CH_3, 2-CH_3, N-$CH_2CH=CH_2$ (пиперидин)	154—155 (γ-форма)			549	—	1228		953	—	10,5
(VI) 4-C_2H_5, 4-$OCOC_6H_5$, 3-CH_3, 2-CH_3, N-$CH_2CH=CHCH_3$ (пиперидин)	161—162 (γ-форма)		865	1120	—	1300	—	638	—	12,5
(VII) 4-C_2H_5, 4-$OCOCH_2OC_6H_5$, 3-CH_3, 2-CH_3, N-$CH_2CH=CHCH_3$ (пиперидин)	148—149 (γ-форма)	1121	1300	1300	—	1300	—	1300	—	4,9
(VIII) 4-C_2H_5, 4-$OCOC_6H_5$, 3-CH_3, 2-CH_3, N-$CH_2CH=C(CH_3)_2$ (пиперидин)	172—173 (γ-форма) 193—194 (β-форма)			773 653	1161 888	* *			862 827	21 12,5

* Вызывает раздражение роговицы.

некристаллизующейся жидкости с т. кип. 82—90° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4872; d_4^{20} 0,9448; найдено *MR* 60,05; вычислено *MR* 60,11

Найдено %: N 7,20; 7,33
$C_{12}H_{23}ON$. Вычислено %: N 7,09

81 *г* смеси изомерных пиперидолов превращено в хлоргидраты. Путем дробной кристаллизации из абсолютного спирта выделены следующие два индивидуальных хлоргидрата 1-аллил-2,5-диметил-4-пиперидола:

1) Хлоргидрат γ-формы с т. пл. 179—180° в количестве 48 *г*, или 50% от общей смеси изомеров

Найдено %: Cl 15,10; 15,01
$C_{12}H_{24}ONCl$. Вычислено %: Cl 15,18

Хлоргидрат превращен в основание обработкой щелочью; получен кристаллический γ-изомер с т. пл. 64—65° (из петролейного эфира)

Найдено %: N 7,16; 7,20
$C_{12}H_{23}ON$. Вычислено %: N 7,09

2) Хлоргидрат β-формы с т. пл. 162—163° в количестве 15 *г*, или 15% от общей смеси изомеров

Найдено %: Cl 15,23; 15,41
$C_{12}H_{24}ONCl$. Вычислено %: Cl 15,18

Хлоргидрат превращен в основание; получен жидкий — β-изомер с т. кип. 96 — 97°(2 *мм*); n_D^{20}1,4839; d_4^{20} 0,93945; найдено *MR* 60,08; вычислено *MR* 60,11

Найдено %: N 7,00; 7,11
$C_{12}H_{23}ON$. Вычислено %: N 7,09

Проба смешения хлоргидрата γ-формы (т. пл. 179—180°) с хлоргидратом β-формы (т. пл. 162—163°) плавится при 137—143°.

1-Кротил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидол (II). К раствору этиллития, изготовленному, как описано выше, из 14 *г* лития, 114 *г* бромистого этила в 1,1 *л* петролейного эфира, прибавлен по каплям раствор 91,2 *г* 1-кротил-2,5-диметил-4-пиперидона [т. кип. 87—89° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4761] [4] в 100 *мл* петролейного эфира и после 2-часового нагревания продукт гидролизован разбавленной (1 : 2) соляной кислотой и обработан обычным способом. Продукт разогнан в вакууме; получено 17,5 *г* исходного пиперидона, 18 *г* промежуточной фракции [т. кип. 92—99° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4805] и 47,5 *г* смеси стереоизомерных 1-кротил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидолов в виде некристаллизующейся жидкости с т. кип. 99—109° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4885; d_4^{20} 0,9482; найдено *MR* 64,26; вычислено *MR* 65,05

Найдено %: N 6,55; 6,88
$C_{13}H_{25}ON$. Вычислено %: N 6,62

Путем дробной кристаллизации хлоргидратов, полученных из 84 *г* смеси изомерных пиперидолов, из абсолютного спирта был выделен индивидуальный хлоргидрат γ-формы с т. пл. 169—170° в количестве 43 *г*, или 44% от общей смеси изомеров

Найдено %: Cl 14,56; 14,70
$C_{13}H_{26}ONCl$. Вычислено %: Cl 14,62

Хлоргидрат превращен в основание и получен кристаллический γ-изомер с т. пл. 87—88° (из петролейного эфира)

Найдено %: N 6,74; 6,84
$C_{13}H_{25}ON$. Вычислено %: N 6,62

Из остатка после выделения кристаллического γ-изомера получен жидкий пиперидол с т. кип. 102—105° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4855

Найдено %: N 6,88; 6,99
$C_{13}H_{25}ON$. Вычислено %: N 6,62

Хлоргидрат его — тоже некристаллизующаяся жидкость.

1-(γ γ-диметилаллил)-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидол (III). К раствору этиллития, изготовленному из 5,3 *г* лития и 45,84 *г* бромистого этила в 130 *мл* абсолютного эфира, прибавлен при охлаждении по каплям в течение 40 мин. раствор 19,5 *г* 1-(γ,γ-диметилаллил)-2,5-диметил-4-пиперидона [т. кип. 84—86° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4810] [4] в 10 *мл* абсолютного эфира. Затем реакционная смесь оставлена на ночь (в атмосфере сухого азота). На другой день смесь нагревалась в течение 5 час. Продукт реакции обработан обычным способом и извлечен эфиром. После сушки эфир отогнан, остаток перегнан в вакууме и при этом получено 15 *г* (~66% от теорет.) смеси стереоизомерных 1-(γ,γ-диметилаллил)-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидолов в виде жидкости с т. кип. 111—113° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4900; d_4^{20} 0,9414; найдено *MR* 69,16; вычислено *MR* 69,39

Найдено %: N 6,46; 6,36
$C_{14}H_{27}ON$. Вычислено %: N 6,22

18,3 *г* смеси изомерных пиперидолов растворено в ацетоне и после пропускания в раствор сухого хлористого водорода получено 7,17 *г* кристаллических хлоргидратов с т. пл. 145 —157°. Путем дробной кристаллизации хлоргидратов из ацетона был выделен индивидуальный хлоргидрат γ-формы 1-(γ,γ-диметилаллил)-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидола с т. пл. 187—188° в количестве 1,9 *г*

Найдено %: N 5,03; 5,28; Cl 14,85
$C_{14}H_{28}ONCl$. Вычислено %: N 5,35; Cl 13,95

Хлоргидрат с т. пл. 187—188° превращен в основание и получен жидкий пиперидол с т. кип. 124° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4915.

После удаления ацетона из маточного раствора некристаллизующийся остаток хлоргидратов был превращен в основание: получен 1-(γ,γ-диметилаллил)-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидол с т. кип. 120—123° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4900.

Бензойный эфир γ-формы 1-аллил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидола (IV). Смесь 3,5 *г* хлоргидрата γ-формы 1-аллил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидола (т. пл. 179—180°), 6,5 *г* хлористого бензоила и 8 *мл* сухого пиридина нагревалась при 125—126° в течение 6 час. Пиридин и избыток хлористого бензоила отогнаны в вакууме, остаток растворен в воде, экстрагирован эфиром, обработан содой и выделившееся масло отделено; водный раствор многократно экстрагирован эфиром. Объединенный эфирный раствор высушен сульфатом натрия. Эфир отогнан и остаток перегнан в вакууме. Получено 1,5 *г* (выход 33,3%) бензойного эфира γ-формы 1-аллил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидола в виде густой жидкости с т. кип. 140—150° (1 *мм*); n_D^{20} 1,5190

Найдено %: 4,84; 4,81
$C_{19}H_{27}O_2N$. Вычислено %: 4,64

Бензойный эфир превращен в хлоргидрат с т. пл. 125—126° (из спирта)

Найдено %: C 67,47; 67,21; H 8,43; 8,25; N 4,17; 4,18; Cl 9,96; 9,90
$C_{19}H_{28}O_2NCl$. Вычислено %: C 67,53; H 8,35; N 4,15; Cl 10,51

Феноксиуксусный эфир γ-формы 1-аллил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидола (V). Смесь 3 *г* γ-формы 1-аллил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидола (т. пл. 64—65°), 6,3 *г* хлорангидрида феноксиуксусной кислоты, 0,5 *г* магниевых стружек и 6 *мл* сухого бензола нагревалась при 90—95° в течение 10 час. Бензол и избыток хлорангидрида удалены при нагревании на кипящей водяной бане в вакууме, остаток растворен в воде, водный раствор экстрагирован эфиром, затем обработан содой. Выделившееся основание извлечено эфиром, эфирный раствор высушен сульфатом натрия. Продукт разогнан в вакууме, и при этом получено 1,8 *г* (выход 36,6%) феноксиуксусного эфира γ-формы 1-аллил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидола в виде густой жидкости с т. кип. 150—155° (1 *мм*). Полученный эфир превращен в хлоргидрат с т. пл. 154—155° (смесь спирта с ацетоном)

Найдено %: C 65,22; 65,61; H 8,13; 8,10; N 3,88; 4,02; Cl 10,44; 10,64
$C_{20}H_{30}O_3NCl$. Вычислено %: C 65,28; H 8,29; N 3,80; Cl 9,64

Бензойный эфир β-формы (жидкого изомера) 1-аллил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидола (IV). Смесь 3 *г* β-формы 1-аллил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидола (n_D^{20} 1,4839), 3 *г* хлористого бензоила и 15 *мл* сухого пиридина нагревалась при 105—107° в течение 2 час. На другой день прибавлено еще 3 *г* хлористого бензоила, и смесь нагревалась при 135—140° еще 6 час. После соответствующей обработки продукта реакции и разгонки выделенного основания в вакууме получено 2 *г* (выход 44,5%) бензойного эфира β-формы 1-аллил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидола в виде густой жидкости с т. кип. 142—145° (3 *мм*); n_D^{20} 1,5192

Найдено %: N 4,73; 5,04
$C_{19}H_{27}O_2N$. Вычислено %: N 4,64

Хлоргидрат имеет т. пл. 167—168°. Смешанная проба с хлоргидратом исходного пиперидола (т. пл. 162—163°) расплавилась при 135—145°

Найдено %: Cl 10,61; 10,66
$C_{19}H_{28}O_2NCl$. Вычислено %: Cl 10,51

Бензойный эфир γ-формы 1-кротил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидола (VI). Смесь 3,7 *г* хлоргидрата γ-формы 1-кротил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидола (т. пл. 169—170°), 6,3 *г* хлористого бензоила и 7 *мл* сухого пиридина нагревалась при 125—130° в течение 7 час. После соответствующей обработки продукта реакции выделенное основание перегнано в вакууме. Получено 2,3 *г* (выход 50%) бензойного эфира γ-формы 1-кротил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидола в виде густой жидкости с т.кип. 140—146° (1 *мм*)

Найдено %: N 4,43; 4,49
$C_{20}H_{29}O_2N$. Вычислено %: N 4,43

Хлоргидрат имеет т. пл. 161—162° (из абсолютного спирта). Проба смешения с хлоргидратом исходного пиперидола плавилась при 139—159°

Найдено %: C 68,21; 68,55; H 8,58; 8,59; N 4,28; 4,32; Cl 9,98; 10,18
$C_{20}H_{30}O_2NCl$. Вычислено %: C 68,28; H 8,59; N 3,97; Cl 10,01

Феноксиуксусный эфир γ-формы 1-кротил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидола (VII). Смесь 3,2 *г* γ-формы 1-кротил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидола (т. пл. 37—38°), 6,5 *г* хлорангидрида феноксиуксусной кислоты,

0,5 *г* магниевых стружек и 6 *мл* сухого бензола нагревалась при 90—95° в течение 10 час. После обработки продукта реакции и разгонки выделенного основания в вакууме получено 1,7 *г* (выход ~ 33%) феноксиуксусного эфира γ-формы 1-кротил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидола в виде густой жидкости с т. кип. 145—150° (1 *мм*); n_D^{20} 1,5115

Найдено %: N 4,26; 4,24
$C_{21}H_{31}O_3N$. Вычислено %: N 4,05

Хлоргидрат имеет т. пл. 148—149° (из спирта)

Найдено %: C 65,86; 65,72; H 8,32; 8,32; N 3,64; 3,70; Cl 10,12; 10,13
$C_{21}H_{32}O_3NCl$. Вычислено %: C 66,04; H 8,44; N 3,66; Cl 9,29

Бензойный эфир жидкого 1-кротил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидола (VI). Смесь 3,2 *г* 1-кротил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидола (n_D^{20} 1,4855), 6 *г* хлористого бензоила и 10 *мл* сухого пиридина нагревалась при 100—102° в течение 2 час., затем при 128—132° в течение 8 час. После соответствующей обработки продукта реакции и перегонки выделенного основания в вакууме получено 2 *г* (42,5% от теорет.) бензойного эфира 1-кротил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидола с т. кип. 145—150° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5212

Найдено %: N 4,61; 4,83
$C_{20}H_{29}O_2N$. Вычислено %: N 4,43

Хлоргидрат бензоата — некристаллизующаяся жидкость.

Бензойные эфиры 1-(γ, γ-диметилаллил)-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидолов (VIII). 1. Смесь 0,9 *г* γ-формы 1-(γ, γ-диметилаллил)-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидола [т. кип. 124° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4915], 1,2 *г* хлористого бензоила и 3 *мл* сухого пиридина нагревалась при 125—130° в течение 5 час. К охлажденной смеси прибавлен еще 1 *г* хлористого бензоила, и смесь снова нагревалась при 125—180° в течение 10 час., а затем после охлаждения разбавлена эфиром. Выпавший осадок отфильтрован, перекристаллизован из бензола, при этом получено 0,5 *г* (35% от теорет.) хлоргидрата бензойного эфира γ-формы 1-(γ, γ-диметилаллил)-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидола с т. пл. 172—173°

Найдено %; N 3,71; 3,78; Cl 10,11; 10,46
$C_{21}H_{32}O_2NCl$. Вычислено %: N 3,83; Cl 9,70

2. 6 *г* жидкой смеси изомерных пиперидолов [т. кип. 120—123° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4900] растворено в 10 *мл* пиридина и к раствору прибавлено 7,2 *г* хлористого бензоила. Затем смесь нагревалась при 125—130° в течение 5 час. После охлаждения прибавлено еще 5 *г* хлористого бензоила и смесь снова нагревалась при 125—130° в течение 5 час. Продукт реакции осажден сухим эфиром, дважды перекристаллизован из ацетона и таким образом получено 2,5 *г* (26% от теорет.) хлоргидрата бензойного эфира 1-(γ, γ-диметилаллил)-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидола с т. пл. 193—194°

Найдено %: N 3,75; 3,89; Cl 9,63; 9,40
$C_{21}H_{32}O_2NCl$. Вычислено %: N 3,83; Cl 9,70

ВЫВОДЫ

1. При действии этиллития на 1-алкенил-2,5-диметил-4-пиперидоны получены соответствующие 1-алкенил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидолы (I)—(III) в виде смеси пространственных изомеров, которые разделены на индивидуальные соединения путем дробной кристаллизации их хлоргидратов.

2. Синтезированы бензойные и феноксиуксусные эфиры 1-алкенил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидолов (IV) — (VIII), которые были подверг-

нуты фармакологическому исследованию на поверхностную анестезию и показали высокую активность. Феноксиуксусный эфир γ-формы 1-кротил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидола (VII) значительно активнее дикаина, но почти в 2 раза токсичнее его. Активность бензойного эфира γ-формы 1-аллил-2,5-диметил-4-этил-4-пиперидола (IV) в 1%-ном растворе равна активности дикаина (в той же концентрации), а токсичность в 3,5 раза ниже токсичности дикаина.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР и
Казахский государственный университет
им. С. М. Кирова

Поступило
20.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров и А. Ш. Шарифканов, Изв. АН СССР, ОХН 1958, 446.
2. H. Gillman и др., J. Am. Chem. Soc. 63, 2479 (1941).
3. Т. В. Талалаева и К. А. Кочешков, ЖОХ 23, 892 (1953).
4. И. Н. Назаров, А Ш. Шарифканов и К. Ф. Данилова, ЖОХ, 27, 1693 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 4

И. Н. НАЗАРОВ и Э. А. МИСТРЮКОВ

ПРОИЗВОДНЫЕ АЦЕТИЛЕНА

СООБЩЕНИЕ 181. ГИДРАТАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ АМИНОВ В НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ β-АМИНОКЕТОНЫ

В предыдущей работе мы изучали реакцию Манниха с винилацетиленовыми углеводородами и таким путем получили с высоким выходом ряд винилацетиленовых аминов:

$$-CH=\overset{|}{C}-C\equiv C-H \xrightarrow[CH_2O]{HNR_2} -CH=\overset{|}{C}-C\equiv C-CH_2-NR_2.$$

Представляло интерес исследовать также гидратацию этих аминов, так как образующиеся при этом непредельные β-аминокетоны могли явиться ценными промежуточными продуктами для синтеза физиологически активных и, в частности, обезболивающих веществ. В литературе нет никаких указаний на гидратацию аминов винилацетиленового ряда. Применение обычных методов для гидратации тройной связи винилацетиленовых аминов, описанных в предыдущем сообщении [1], не дало положительных результатов. Например, при нагревании 1-диэтиламино-4-метилгексен-4-ина-2 в растворе 10—20%-ной серной кислоты в присутствии сернокислой ртути или при нагревании в уксусной кислоте, содержащей ацетат ртути, исходный амин возвращается неизмененным. К моменту начала данной работы был известен лишь один пример гидратации ацетиленового амина 3-диэтиламинобутина-1 в соответствующий аминокетон [2]

$$(C_2H_5)_2N-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-C\equiv CH \xrightarrow[HgSO_4]{H_2O(H^+)} (C_2H_5)_2N-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CO-CH_3.$$

Указанная гидратация осуществлялась путем нагревания при 100° 1 *мол* амина с 5 *мол* 88%-ной серной кислоты, содержащей сульфат ртути. Попытка применить эти условия к винилацетиленовым аминам не имела успеха, так как происходило значительное осмоление вещества как в процессе гидратации, так и при последующей нейтрализации больших количеств серной кислоты. Лишь после тщательного исследования нам удалось найти условия гидратации аминов винилацетиленового ряда. Специальными опытами было установлено, что водный аммиак практически не присоединяется к замещенным α, β-непредельным кетонам. Это позволило применять для нейтрализации реакционной массы водный раствор аммиака, не вызывающий уплотнения аминокетонов. Оптимальными условиями гидратации аминов винилацетиленового ряда оказались следующие: на 1 *мол* амина берется 1 *мол* серной кислоты (для некоторых аминов 2 *мол* серной кислоты), 2,5 *мол* воды, ~4 *г* сульфата ртути и смесь нагревается при 60—70° ~1—2 час. с последующей нетрализацией 13 *N* водным раствором аммиака. В этих условиях были получены соответствующие непредельные аминокетоны с выходом 80%

$$-CH=\overset{|}{C}-C\equiv C-CH_2-N(C_2H_5)_2 \xrightarrow[HgSO_4]{H_2O,\ H_2SO_4}$$

$$-CH=\overset{|}{C}-CO-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2.$$

Необходимо отметить, что отклонение от этих условий резко снижает выход продукта гидратации. Так, если уменьшить количество серной кислоты на $^1/_3$ или увеличить количество воды вдвое, но, сохранив указанное соотношение амина и серной кислоты, гидратация прекращается вовсе. Кроме того, воспроизводимых результатов удалось добиться только тогда, когда было выяснено, что ничтожные примеси в исходном амине могут резко тормозить процесс гидратации, по-видимому, отравляя ртутный катализатор. Появившееся в последнее время сообщение о гидратации некоторых аминометилированных алкилацетиленов [3] типа (I)

$$\underset{(I)}{C_nH_{2n+1}-C\equiv C-CH_2-N(C_2H_5)_2} \xrightarrow{H_2O} C_nH_{2n+1}-CO-CH_2-CH_2N(C_2H_5)_2$$

позволило сравнить условия гидратации этих ацетиленовых аминов с условиями гидратации аминов винилацетиленового ряда. Результаты сравнения показывают, что тройная связь в ацетиленовых аминах типа (I) гидратируется при меньших концентрациях серной кислоты, чем тройная связь винилацетиленовых аминов. По-видимому, двойная связь в винилацетиленовых аминах оказывает некоторое ингибирующее действие, снижая нуклеофильный характер тройной связи за счет сопряжения. Осуще-

$$>C=C<\curvearrowleft C\equiv C-CH_2-\overset{+}{N}<$$

ствить гидратацию 1-диэтиламино-4-фенилгексен-4-ина-2 (II) не удалось

$$CH_3-CH=\overset{C_6H_5}{\overset{|}{C}}-C\equiv C-CH_2-N(C_2H_5)_2 \qquad (II)$$

В тех условиях, в которых другие винилацетиленовые амины (с алифатическими или алициклическими заместителями) гладко дают соответствующие аминокетоны, амин (II) совершенно не изменяется. В этом случае нуклеофильный характер тройной связи еще более ослаблен введением фенила. Возможно, что здесь сказываются также пространственные препятствия со стороны фенильной группы.

Таким образом, гидратацией аминометильных производных винилацетиленовых углеводородов (I) получены следующие непредельные β-аминокетоны: 1-диэтиламино-4-метилпентен-4-он-3 (III), 1-диэтиламино-4-метилгексен-4-он-3 (IV), β-диэтиламиноэтил-Δ^1-циклогексенилкетон (V), β-диэтиламиноэтил-Δ^1-циклопентенилкетон (VI)

$$CH_2=\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-CO-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2. \qquad (III)$$

$$CH_3-CH=\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-CO-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2. \qquad (IV)$$

$$\text{(циклогексенил)}-CO-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2. \qquad (V)$$

$$\text{(циклопентенил)}-CO-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2. \qquad (VI)$$

В случае гидратации незамещенного винилацетиленового амина (VII) [4] образуется неустойчивый непредельный β-аминокетон (VIII), который выделялся из реакционной массы в виде более устойчивого предельного β, β′-диаминокетона (IX), образующегося путем присоединения к непредельному аминокетону (VIII) молекулы вторичного амина

$$\underset{\text{(VII)}}{CH_2{=}CH{-}C{\equiv}C{-}CH_2N(CH_3)_2} \xrightarrow[HgSO_4]{H_2O,\,H_2SO_4} \underset{\text{(VIII)}}{CH_2{=}CH{-}CO{-}CH_2{-}CH_2N(CH_3)_2} \xrightarrow{HN(CH_3)_2}$$

$$\xrightarrow{HN(CH_3)_2} \underset{\text{(IX)}}{(CH_3)_2N{-}CH_2{-}CH_2{-}CO{-}CH_2{-}CH_2{-}N(CH_3)_2}.$$

Диаминокетон (IX) при хранении довольно быстро уплотняется, аминокетоны (III) — (VI) изменяются при хранении очень медленно. Строение полученных аминокетонов подтверждается легким расщеплением последних на диалкиламин и соответствующие дивинилкетоны при нагревании, а так же некоторыми другими превращениями, описанными в последующих сообщениях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Применявшиеся для гидратации винилацетиленовые амины были получены реакцией Манниха с винилацетиленовыми угеводородами и описаны в предыдущем сообщении (1).

1-Диэтиламино-4-метилпентен-4-он-3 (III). В колбу, снабженную термометром, капельной воронкой и мощной мешалкой, помещено 102 *г* (0,676 *мол*) 1-диэтиламино-4-метилпентен-4-ина-2. При охлаждении холодной водой и энергичном перемешивании к амину постепенно добавлялся раствор 26 *мл* воды в 41,3 *мл* (0,743 *мол*) концентрированной серной кислоты (d 1,84), а затем было добавлено 3 *г* тонкоизмельченной сернокислой ртути. Смесь перемешивалась 20 мин. при комнатной температуре, после чего осторожно нагревалась до начала экзотермической реакции (~60°), подогревание быстро заканчивалось и охлаждением холодной водой температура поддерживалась не выше 63—68°. После окончания экзотермической реакции смесь нагревалась при 60° в течение 2 час. 15 мин., причем через час было добавлено еще 0,5 *г* сульфата ртути. Продукт разбавлен 16 *мл* воды, 150 *мл* эфира, нейтрализован 116 *мл* 13 N водного раствора аммиака при энергичном перемешивании и охлаждении льдом с солью (температура не выше 8°), экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и разогнан в вакууме. Получено 85,7 *г* (75%) 1-диэтиламино-4-метилпентен-4-она-3 (III) с т. кип. 64—66° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,4565

Найдено %: C 70,99; H 11,28; N 8,40
$C_{10}H_{19}NO$. Вычислено %: C 71,0; H 11,2; N 8,30

β-Диэтиламиноэтил-Δ^1-циклопентенилкетон (VI). Из 185 г. (1.04 *мол*) 1-диэтиламино-3-(Δ^1 циклопентенил)пропина-2 (I), 59,2 *мл* (1,04 *мол*) концентрированной серной кислоты (d 1,84) в 39 *мл* воды приготовлен, как в предыдущем опыте, кислый сульфат, который после добавления 5 *г* измельченной сернокислой ртути и размешивания в течение 20 мин. при

20—25° осторожно нагревался. При температуре 65° начинается экзотермическая реакция. Охлаждением холодной водой поддерживалась температура не выше 75°. После окончания экзотермической реакции смесь нагревалась при 75° всего 1 час 30 мин. с момента достижения температуры 70°; за 30 мин. до окончания реакции добавлен еще 1 *г* сульфата ртути. Продукт разбавлен 100 *мл* воды и нейтрализован 178 *мл* 13 *N* водного раствора аммиака, как в предыдущем опыте. Основание экстрагировалось эфиром, сушилось сульфатом магния и эфир удалялся в вакууме. Остаток представляет собой довольно чистый β-диэтиламиноэтил-Δ^1-циклопентенилкетон (VI), который использовался в дальнейшем без дополнительной очистки, так как при перегонке продукт в значительной степени разлагается на циклопентенилвинилкетон и диэтиламин.

Пикрат β-диэтиламиноэтил-Δ^1 -циклопентенилкетона плавится при 113—114° (из спирта)

Найдено %: C 51,10; H 5,70; N 13,17
$C_{18}H_{24}N_4O_8$. Вычислено %: C 50,90; H 5,66; N 13,20

Гидратация 1-диметиламинопентен-4-ина-2-(VII). Из 30 *г* 1-диэтиламинопентен-4-ина-2 [4] (0,275 *мол*), 15,6 *мл* 94%-ной серной кислоты (0,275 *мол*) в 15 *мл* воды получен кислый сульфат, который размешивался с 2 *г* сульфата ртути 20 мин. при комнатной температуре, затем постепенно в течение 15 мин. нагревался до 48°. Эта температура (48—50°) поддерживалась в течение 1 часа 15 мин. Затем к реакционной массе добавлено 110 *мл* 8,38 *N* водного раствора диметиламина при энергичном перемешивании и охлаждении смесью льда и соли (температура не выше 8°). После насыщения водного слоя сульфатом аммония основание экстрагировалось эфиром, сушилось поташом и перегонялось. До 35° при 12 *мм* отогналось ~ 4 *г* исходного амина, и при 80—82° при 3 *мм* перегналось 14,48 *г* ди-(β, β'-диметиламиноэтил)кетона (IX) (31%); n_D^{20} 1,4500. Так как диаминокетон (IX) при хранении быстро изменяется, поэтому основание сразу переводилось в дихлоргидрат путем прибавления эквивалентного количества спиртового раствора хлористого водорода к спиртовому раствору основания. Дихлоргидрат диаминокетона (IX) плавится при 190,5—191° (из спирта)

Найдено %: C 44,28; H 9,05; N 10,83; Cl 28,62
$C_9H_{22}N_2OCl_2$. Вычислено %: C 44,2; H 9,0; N 11,4; Cl 28.9

1-Диэтиламино-4-метилгексен-4-он-3-(IV). В этом случае, а также в опыте, описанном ниже, на 1 *мол* винилацетиленового амина бралось 2 *мол* серной кислоты. К 51,02 *г* (0,308 *мол*) 1-диэтиламино-4-метилгексен-4-ина-2 (I) прибавлялся раствор 12 *мл* воды в 34,2 *мл* 94%-ной серной кислоты (0,616 *мол*) при охлаждении холодной водой (температура не выше 55—60°). К охлажденному до 20—25° раствору добавлено 1,5 *г* измельченной сернокислой ртути и смесь перемешивалась до растворения, затем постепенно нагревалась до температуры ~ 60°, при которой начинается экзотермическая реакция (в некоторых случаях происходило довольно быстрое самопроизвольное разогревание). В течение 50 мин. поддерживалась температура реакционной массы 90—95° — сначала охлаждением холодной водой, затем — нагреванием на водяной бане. Продукт разбавлен 50 *мл* воды и свободное основание аминокетона выделялось добавлением 93 *мл* 13 *N* водного раствора аммиака, как указано в предыдущих опытах. Полученный аминокетон можно использовать без какой-либо очистки. Для получения чистого 1-диэтиламино-4-метилгексен-4-она-2 (IV) неочищенный аминокетон осторожно перегонялся при нагревании на металлической бане до 130° и вакууме 1—2 *мм*. При этом происходило значительное разложение продукта, поэтому к дистиллату добавлено 10 *мл* диэтиламина и, когда разогревание прекратилось, аминокетон перегнан еще раз. Полу-

чено 44,21 *г* 1-диэтиламино-4-метилгексен-4-она-3 (IV) (78%) с т.кип. 77—79° (0,5 *мм*), n_D^{20} 1,4670

Найдено %: N 7,54
$C_{11}H_{21}NO$. Вычислено %: N 7,65

β-Диэтиламиноэтил-Δ^1-циклогексенилкетон (V). Из 100 *г* (0,565 *мол*) 1-диэтиламино-3-(Δ^1-циклогексенил)пропина (I), 64 *мл* (1,13 *мол*) 94%-ной серной кислоты в 23 *мл* воды получен раствор кислого сульфата. При перемешивании этого раствора в присутствии 2 *г* измельченной ртути температура быстро поднимается до 70° (~15 мин.) за счет тепла реакции. До окончания экзотермической реакции охлаждением холодной водой поддерживалась температура 69—72° (~30 мин.), затем смесь нагревалась при 80—83° 40 мин., разбавлялась 100 *мл* воды, нейтрализовалась 200 *мл* 13 *N* водного раствора аммиака и экстрагировалась эфиром, как в предыдущих опытах. Получено 108,2 *г* неочищенного β-диэтиламино-Δ^1-циклогексенилкетона, содержащего свыше 90% основного продукта. Чистый β-диэтиламино-Δ^1-циклогексенилкетон (V) получен добавлением к дистиллату после перегонки неочищенного аминокетона диэтиламина и удалением в вакууме избытка последнего. Выход чистого аминокетона (V) — 81%, n_D^{20} 1,4910

Найдено %: C 74,48; H 11,01; N 6,60
$C_{13}H_{23}NO$. Вычислено %: C 74,46; H 11,00; N 6,70

Пикрат плавится при 91—92° (из спирта).

Попытка гидратации 1-диэтиламино-4-фенилгексен-4-ина-2. При нагревании 23 *г* 1-диэтиламино-4-фенилгексен-4-ина-2 (0,101 *мол*), 11,2 *мл* 94%-ной серной кислоты (0,202 *мол*) в 4 *мл* воды и 0,5 *г* сернокислой ртути в условиях предыдущего опыта выделено 18,3 *г* исходного амина, идентифицированного по температуре кипения, показателю преломления и по отсутствию депрессии температуры плавления пикрата в смеси с образцом исходного амина.

ВЫВОДЫ

Найдены условия гидратации винилацетиленовых аминов и синтезирован таким путем с высоким выходом ряд недоступных ранее непредельных β-аминокетонов, представляющих интерес для синтеза γ-пиперидонов и некоторых физиологически активных соединений, в частности обезболивающих веществ.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
19.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров и Э. А. Мистрюков, Изв. АН СССР, 1958, 335.
2. C. Gardiner, V. Kerrigun, H. D. Rose, C. L. Weedom, J. Am. Chem. Soc. **71**, 780 (1949).
3. M. Koulkes, Bull. Soc. chim. France, No 1, 39 (1954).
4. D. D. Coffman, J. Am. Chem. Soc. **57**, 1978 (1935).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 4

И. Н. НАЗАРОВ и Э. А. МИСТРЮКОВ

ПРОИЗВОДНЫЕ АЦЕТИЛЕНА

СООБЩЕНИЕ 182. НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ДИВИНИЛКЕТОНОВ РАСЩЕПЛЕНИЕМ ЙОДМЕТИЛАТОВ АЛКЕНИЛ-β-ДИЭТИЛ-АМИНОЭТИЛКЕТОНОВ

Ранее в нашей лаборатории были разработаны два способа получения дивинилкетонов путем изомеризации винилэтинилкарбинолов [1] и гидратации дивинилацетиленовых углеводородов [2]

$$>C(OH)-C\equiv C-CH=CH_2 \xrightarrow[\text{изомеризация}]{\text{Hg-соли}} >C=CH-CO-CH=CH_2$$

$$-CH=\overset{|}{C}-C\equiv -C-CH=CH_2 \xrightarrow[\text{гидратация}]{\text{Hg-соли}} -CH=\overset{|}{C}-CO-CH=CH-CH_3.$$

В настоящем сообщении описывается третий способ получения дивинилкетонов путем расщепления алкенил-β-диалкиламиноэтилкетонов, описанных в предыдущем сообщении [3] и полученных гидратацией аминов винилацетиленового ряда [4]. Весь этот путь иллюстрируется следующей схемой:

$$-CH=\overset{|}{C}-C\equiv CH \xrightarrow[CH_2O]{HN<} -CH=\overset{|}{C}-C\equiv C-CH_2-N< \longrightarrow$$

$$\xrightarrow[H_2O,\ H_2SO_4]{HgSO_4} -CH=\overset{|}{C}-CO-CH_2-CH_2-N< \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{CH_3J} -CH=\overset{|}{C}-CO-CH_2-CH_2-N<\cdot CH_3J \xrightarrow{t^\circ} -CH=\overset{|}{C}-CO-CH=CH_2.$$

Мы исследовали пиролиз различных солей алкенил-β-диалкиламиноэтилкетонов (хлоргидратов, сульфатов, трифторборатов, йодметилатов); наилучшие результаты получаются при расщеплении йодметилатов, при котором образуются соответствующие винилалкенилкетоны с выходом ~70%. Этим методом получены винилизопропенилкетон (I), 4-метилгексадиен-1,4-он-3 (II), винил-Δ^1-циклогексенилкетон (III) и винил-Δ^1-циклопентенилкетон (IV)

$$CH_2=\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-CO-CH=CH_2 \quad (I) \qquad \text{(циклогексенил)}-CO-CH=CH_2 \quad (III)$$

$$CH_3-CH=\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}-CO-CH=CH_2 \quad \text{(II)} \qquad \text{[cyclopentenyl]}-CO-CH=CH_2 \quad \text{(IV)}$$

Сульфаты и хлоргидраты алкенил-β-диэтиламиноэтилкетонов пиролизуются труднее, а образующиеся при этом винилалкенилкетоны чрезвычайно легко полимеризуются. По-видимому, при пиролизе йодметилатов небольшие количества йодистых соединений (и свободного йода), попадающие в дистиллат, предохраняют последний от полимеризации.

В литературе имеется указание на низкотемпературный пиролиз комплексов оснований Манниха с трехфтористым бором [5]. В нашем случае этот метод оказался непригодным, так как комплексы трехфтористого бора и непредельных β-аминокетонов расщепляются значительно труднее, чем соответствующие йодметилаты или сульфаты.

Строение синтезированных дивинилкетонов (I)—(IV) не вызывает сомнений, так как оно определяется самим способом их получения. Винил-Δ^1-циклогексенилкетон (III) был получен ранее Брауде и Коле [6] действием циклогексениллития на акриловый альдегид с последующим окислением образующегося при этом спирта двуокисью марганца и его константы совпали с нашими данными. Предлагаемый нами метод значительно проще метода Брауде и более пригоден для синтезов в больших количествах. При каталитическом гидрировании дивинилкетонов (I)—(IV) поглощаются два моля водорода и образуются соответствующие предельные кетоны

$$-CH=\overset{|}{C}-CO-CH=CH_2 \xrightarrow[Pd]{2H_2} -CH_2-\overset{|}{C}H-CO-CH_2-CH_3.$$

Все полученные винилалкенилкетоны (I)—(IV) представляют собой подвижные жидкости с резким запахом, быстро полимеризующиеся при стоянии в стекловидную массу.

Дивинилкетоны по своей реакционной способности представляют выдающийся интерес как для теоретических исследований, так и для синтеза разнообразных новых соединений алифатического, карбоциклического и гетероциклического рядов. В частности, на основе дивинилкетонов (I)—(IV) легко получаются, по разработанному в нашей лаборатории методу [7], ранее недоступные γ-пиперидоны, представляющие большой интерес для синтеза новых высокоактивных обезболивающих веществ (анальгетиков):

$$\begin{matrix} & CO & \\ \diagdown\diagup & & \diagdown \\ C & & CH \\ \| & & \| \\ CH & & CH_2 \\ \diagup & & \end{matrix} \xrightarrow{RNH_2} \begin{matrix} & CO & \\ \diagdown\diagup & & \diagdown \\ CH & & CH_2 \\ | & & | \\ CH & & CH_2 \\ \diagup\diagdown & & \diagup \\ & N & \\ & | & \\ & R & \end{matrix}$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Винил-Δ^1-циклогексенилкетон (III). В колбе с обратным холодильником быстро смешивали 12,2 *г* (0,058 *мол*) β-диэтиламиноэтил-Δ^1-циклогексенилкетона [3], 5 *мл* (0,08 *мол*) йодистого метила и 30 *мл* эфира. После стояния в течение ночи эфир и избыток йодистого метила отгонялись в вакууме и маслообразный йодметилат подвергался перегонке в вакууме 10 *мм* при постепенном нагревании на металлической бане до 180—190°. Через 15—20 мин. выделение дивинилкетона прекращалось. К дистиллату добавлялся эфир, содержащий пирогаллол, эфирный раствор промывался водой, сушился сульфатом магния и разгонялся. Получено 5 *г* (62%)

винил-Δ^1-циклогексенилкетона с т. кип. 91—94° (10 *мм*); n_D^{20} 1,5148. Брауде для этого кетона дает т. кип. 47—48° (0,1 *мм*); n_D^{23} 1,5100 [6]

Найдено %: C 79,37; H 9,02
$C_9H_{12}O$. Вычислено %: C 79,41; H 8,83

Винил-Δ^1-циклопентенилкетон (IV). К 29,3 *г* (0,15 *мол*) неочищенного β-диэтиламиноэтил-Δ^1-циклопентенилкетона [3] в 30 *мл* (0,225 *мол*) эфира прибавлено 14 *мл* йодистого метила. Сразу начинается экзотермическая реакция, по завершению которой реакционная масса нагревалась еще 1 час при 45—55°. Эфир и избыточный йодистый метил удалялись в вакууме, а остаток подвергался пиролизу, как в предыдущем опыте. К дистиллату добавлено 15 *мл* эфира, содержащего пирогаллол, после чего эфирный раствор промывался 10 *мл* воды, сушился сульфатом магния и перегонялся. Получено 13,0 *г* (71%) винил-Δ^1-циклопентенилкетона (IV) с т. кип. 63—65° (7 *мм*); n_D^{20} 1,5078

Найдено %: C 78,54; H 8,50
$C_8H_{10}O$. Вычислено %: C 78,68; H 8,20

4-Метилгексадиен-1,4-он-3 (II). Из 23,23 *г* (0,127 *мол*) 1-диэтиламино 4-метилгексен-4-она-3-[3], 12 *мл* (0,19 *мол*) йодистого метила в 20 *мл* эфира приготовлен йодметилат, как описано в предыдущем опыте. Пиролиз проводился в вакууме 25—30 *мм* при температуре бани до 200°. Полученный дистиллат далее обрабатывался, как указано выше. Получено 8,9 *г* (63%) 4-метилгексадиен-1,4-она-3 (II) с т. кип. 62—64° (21 *мм*); n_D^{19} 1,4782

Найдено %: C 76,03; H 9,19
$C_7H_{10}O$. Вычислено %: C 76,3; H 9,08

Винилизопропенилкетон (I). Йодметилат-1-диэтиламино-4-метилпентен-4-она-3 [3], приготовленный из 18 *г* аминокетона и 10 *мл* йодистого метила в 25 *мл* эфира, подвергался пиролизу при температуре бани до 210° в вакууме 75 *мм*. После обработки дистиллата, как указано выше, получено 2,0 *г* (20%) винилизопропенилкетона (I) с т. кип. 61—63° (95 *мм*); n_D^{20} 1,4546. Динитрофенилгидразон плавится при 134—135°

Найдено %: C 52,22; H 4,36
$C_{12}H_{12}O_4N_4$. Вычислено %: C 52,11; H 4,37

Взаимодействие 4-метилгексадиен-1,4-она-3 (II) с метиламином. К 11,5 *г* 4-метилгексадиен-1,4-она-3 постепенно прибавлено при охлаждении и перемешивании 15 *мл* 36%-ного водного раствора метиламина. Происходит энергичная реакция с выделением тепла. Из образовавшегося гомогенного раствора основание выделялось путем насыщения поташом и экстрагирования эфиром. Эфирные вытяжки сушились поташом и перегонялись. Получено 10,5 *г* 1,2,3-треметил-4-пиперидона с т. кип. 65—67° (7 *мм*); $n_D^{19,5}$ 1,4700. Основание очищалось от примеси имина путем растворения в 5 *N* соляной кислоте и нагреванием раствора при 95° 30 мин. При повторной перегонке пиперидон имел т. кип. 63—64° (2,5 *мм*); n_D^{20} 1,4678

Найдено %: C 68,33; H 10,73; N 10,37
$C_8H_{15}NO$. Вычислено %: C 68,30; H 10,62; N 9,93

Пикрат плавится при 172° из спирта.

Гидрирование винил-Δ^1-циклопентенилкетона (IV). 12,5 *г* винил-Δ^1-циклогексенилкетона (IV) гидрировались с палладием на углекислом кальции сначала в диоксане (поглощение водорода прекратилось ранее полного насыщения), затем в метаноле. После отделения катализатора и отгонки растворителя кетон перегонялся в вакууме. Получено 11,5 *г* этилциклопентенилкетона с т. кип. 49—50° (6 *мм*); n_D^{17} 1,4467, семикарбазон которого плавился при 133—134°. Муссерон дает т пл. 133—134° [8].

ВЫВОДЫ

Разработан новый удобный метод синтеза алкенилвинилкетонов путем пиролиза йодметилатов алкенил-β-диалкиламиноэтилкетонов, получаемых на основе винилацетиленовых углеводородов. Описанные алкенилвинилкетоны (дивинилкетоны) являются удобными исходными продуктами для получения γ-пиперидонов, представляющих большой интерес для синтеза высокоактивных анальгетиков.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
19.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров и И. И. Зарецкая, Изв. АН СССР, ОХН **1941**, 211.
2. И. Н. Назаров и А. Н. Елизарова, Изв. АН СССР, ОХН **1940**, 223.
3. И. Н. Назаров и Э. А. Мистрюков, Изв. АН СССР, ОХН **1958**, 460
4. И. Н. Назаров и Э. А. Мистрюков, Изв. АН СССР, ОХН **1958**, 335.
5. N. D. Emmons, W. N. Cannon, J. W. Dawson, R. M. Ross, J. Am. Chem. Soc. 75, № 8, 1993 (1953).
6. E. A. Braude, J. A. Coles, J. Chem. Soc. **1952**, 1430.
7. И. Н. Назаров и В. А. Руденко, Изв. АН СССР, ОХН **1948**, 610.
8. M. Mousseron, Bull. Soc. chim. France, 604 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1958, № 4

Б. А. ДОЛГОПЛОСК, Б. Л. ЕРУСАЛИМСКИЙ и Е. И. ТИНЯКОВА

ГЕНЕРИРОВАНИЕ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В РАСТВОРАХ И ИХ РЕАКЦИИ В МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

Доклад на сессии Отделения химических наук Академии наук СССР 30 октября 1957 г.

В настоящем докладе освещаются итоги наших работ в области окислительно-восстановительного инициирования радикальных процессов и изучения ряда реакций свободных радикалов в модельных системах.

Все изученные до настоящего времени окислительно-восстановительные системы, являющиеся источниками свободных радикалов, по механизму действия можно разбить на 3 типа [1]. К первому типу относятся системы, в которых реакция между окислителем и восстановителем сопровождается образованием одного радикала, например:

$$ROOH + Me^{n} \rightarrow RO^{\cdot} + Me^{n+1} + HO^{-}; \quad (1)$$

$$ROOH + Me^{n+1} \rightarrow RO_2^{\cdot} + Me^{n} + H^{+}; \quad (2)$$

$$Me^{n+1} + RH \rightarrow Me^{n} + R^{\cdot} + H^{+} \quad (3)$$

В системах этого типа участвуют ионы металлов переменной валентности, причем реакция всегда сопровождается переходом металла в низшую или высшую степень окисления. Второй тип систем характеризуется тем, что бимолекулярная реакция между окислителем и восстановителем сопровождается образованием двух радикалов, например:

$$ROOH + AH \rightarrow RO^{\cdot} + H_2O + A^{\cdot} \quad (4)$$

В этих реакциях благоприятствующими энергетическими факторами являются образование стабильного радикала $A^{\cdot}$ и продуктов окисления экзотермического характера. Системы третьего типа характеризуются тем, что реакция между компонентами системы непосредственно не приводит к образованию свободных радикалов. Первичным продуктом реакции является новое промежуточное соединение, термически менее стойкое, чем исходные продукты, и легко диссоциирующее на свободные радикалы

$$ROOH + (R')_2NH \rightarrow H_2O + RO-N(R')_2 \rightarrow RO^{\cdot} + {}^{\cdot}N(R')_2; \quad (5)$$

$$C_6H_5NHN = NR + H_2O \rightarrow C_6H_5NH_2 + RN = NOH \rightarrow R^{\cdot} + HO^{\cdot} + N_2; \quad (6)$$

$$S_8 + DH_2 \rightarrow D + HSSH \rightarrow HS^{\cdot}; \quad (7)$$

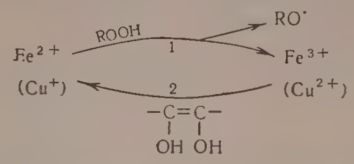
$$O_2 + DH_2 \rightarrow D + HOOH \rightarrow HO^{\cdot}. \quad (8)$$

Наиболее распространенными, по-видимому, являются системы первого и третьего типов.

Системы первого типа

Системы с участием перекисей. К первому типу относятся обратимые системы с участием гидроперекисей, диенолов (аскорбиновой и диоксималеиновой кислот) и очень небольших количеств солей металлов переменной

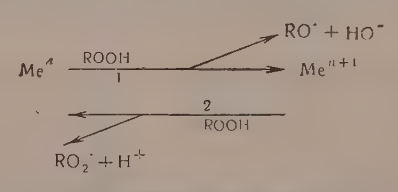
валентности (солей меди или железа) [2]. Изучение кинетики взаимодействия компонентов системы показало, что в ней реализуется следующий обратимый цикл окислительно-восстановительных превращений.



Инициирование полимеризации при низких температурах связано только с реакцией (1). Роль диенола состоит лишь в восстановлении окисных солей металлов в закисные. Рассматриваемая система позволяет осуществить полимеризацию мономеров в водных эмульсиях в кислых и щелочной средах при температурах до —50° [3].

Обратимые системы с участием перекисей или гидроперекисей, растворимых в углеводородах солей металлов переменной валентности и органических восстановителей могут быть применены для инициирования полимеризации мономеров в безводных углеводородных средах [4, 5]. Отсутствие воды сказывается, прежде всего, в замедлении реакции восстановления Me^{n+1} в Me^{n}. В случае бензоина реакция восстановления Fe^{3+} в Fe^{2+} протекает как бимолекулярная с энергией активации 20 *ккал/мол*. Кажущаяся энергия активации разложения гидроперекиси изопропилбензола в присутствии бензоина и нафтената железа составляет 18 *ккал/мол* против 28 *ккал/мол* для термического разложения. Близость полученных значений энергии активации иллюстрирует определяющую роль реакции восстановления Fe^{3+} в Fe^{2+} в кинетике действия системы в целом. В связи с этим применение более сильных восстановителей, например диэтилового эфира диоксималеиновой кислоты [5], приводит к повышению эффективности системы. В отсутствие мономера и кислорода такие обратимые системы приводят к структурированию ненасыщенных полимеров (каучуков) как в растворе, так и в массе [6].

Особый интерес для рассмотрения представляют системы, состоящие из гидроперекисей и незначительных количеств солей металлов переменной валентности в отсутствие восстановителей. Нафтенаты Co, Cu, Pd, Mn, Ag, Pb, Cr, Ni и Fe при температурах 40° и выше в углеводородных растворах вызывают разложение гидроперекисей и инициирование полимеризационных [5] и окислительных процессов. Активность металлов при полимеризации падает в указанном ряду от кобальта к железу. Исследование механизма реакции показало, что в этих системах развивается обратимый цикл попеременного окисления и восстановления металла гидроперекисью [7].



Реакция (2), в которой гидроперекись играет роль восстановителя, приводит к образованию радикала $R\dot{O}_2$. При проведении разложения в бензоле, в котором акты передачи цепи менее вероятны, реакция протекает, по-видимому, за счет рекомбинации радикалов, в сторону выделения кислорода, выход которого достигает 0,35 *мол* на 1 *мол* гидроперекиси [7]. Общая скорость процесса определяется кинетикой реакции (2). Не исключена возможность, что механизм распада перекиси водорода под влиянием солей металлов переменной валентности должен быть рассмотрен подобным

же образом. В связи с более высокими восстановительными свойствами перекиси водорода ее разложение под влиянием окисных солей металлов протекает при более низких температурах.

Системы с участием солей металлов переменной валентности в качестве окислителей. Невозможность использования реакции восстановления Fe^{3+} диенолами для инициирования полимеризации, по-видимому, обусловлена тем, что соли железа и других металлов образуют комплексные соединения с диенолами и реакция протекает без образования свободных радикалов

$$DH_2 + Fe^{3+} \rightarrow (DH_2 \ldots Fe^{3+}) \xrightarrow{Fe^{3+}} D + 2Fe^{2+}.$$

В тех случаях, когда восстановитель не образует комплексов с солями металлов, реакция может быть использована для инициирования радикальных процессов, например реакция восстановления нафтенатов Fe^{3+} и Cr^{3+} углеводородами при 100° инициирует полимеризацию изопрена в гомогенной среде [8]

$$\sim CH_2 - CH = CHR + Fe^{+3}\ (\text{нафт})_3 \rightarrow \sim \dot{C}H - CH = CHR + Fe^{2+}\ (\text{нафт})_2 +$$
$$+ \text{нафтеновая кислота}.$$

Восстановление нафтената Fe^{3+} непредельной полимерной цепью (каучуком) в отсутствие мономера и кислорода ведет к развитию процесса структурирования полимера. Указанный путь образования начальных активных центров необходимо учитывать при оценке роли солей металлов переменной валентности в развитии окислительных процессов.

Системы второго типа

Интересной в теоретическом и практическом отношении является система, действующая с участием гидрохинона, получившая промышленную реализацию для инициирования полимеризации в эмульсиях при температуре +5° [9]. Реакция между гидроперекисью и гидрохиноном не может быть использована для инициирования полимеризации в связи с ингибирующим действием накапливающихся в системе стабильных семихиноидных радикалов. Последнее может быть устранено введением третьего компонента (сульфитов и других соединений), восстанавливающего хиноидные продукты окисления в бензоидные. Механизм действия системы состоит в следующем:

OH / OH — ROOH (1) → [O· / OH и O / O] — сульфиты (2) → OH / OH; арилсульфокислоты

Реакция (1) в щелочных водных средах протекает с заметной скоростью уже при температуре —15°; она существенно ускоряется аммиаком, пиридином или хинолином, которые сами химически не изменяются в ходе процесса, но оказывают влияние на реакционноспособность гидрохинона через комплексообразование [10]. Реакция [2] протекает практически мгновенно, приводя к образованию гидрохинона и сульфопроизводных. В указанной системе гидрохинон может быть заменен бензохиноном с тем же эффектом инициирующего действия. Можно отметить ряд других систем, в которых реакции между окислителем и восстановителем сопровождаются образованием двух радикалов. Взаимодействие гидроперекиси с меркаптанами или сернистым ангидридом или другими восстановителями при-

водит к инициированию радикальных процессов полимеризации и структурирования полимеров (6)

$$ROOH + R'SH \rightarrow RO^{\cdot} + H_2O + R'S^{\cdot};$$

$$ROOH + \begin{array}{c} | \\ C-OH \\ \| \\ C-OH \\ | \end{array} \rightarrow RO^{\cdot} + H_2O + \begin{array}{c} | \\ C-O^{\cdot} \\ \| \\ C-OH \\ | \end{array}.$$

$$ROOH + SO_2 \rightarrow RO^{\cdot} + {}^{\cdot}[SO_3H].$$

Система, состоящая из гидроперекиси и SO_2, вызывает быстрое структурирование ненасыщенных полимеров при низкой температуре. В стироле реакция приводит к образованию полисульфона, содержащего сульфогруппы. Окись азота ингибирует этот процесс [11]. Существенный интерес представляют такие системы этой группы, в которых роль окислителя играет SO_2 [12]. В качестве восстановителей могут быть применены сероводород, трихлортиофенол и другие меркаптаны и диенолы. Как известно, реакция между SO_2 и H_2S приводит к вулканизации каучука при комнатной температуре (процесс Пичи) [13]. Ранее предполагалось, что вулканизующий эффект связан с действием активной серы в „момент выделения" по реакции

$$SO_2 + 2H_2S \rightarrow 2H_2O + 3S^*.$$

Как и во многих других окислительно-восстановительных реакциях подобного типа, механизм процесса может быть правильно понят только при рассмотрении его промежуточных бимолекулярных стадий:

$$SO_2 + H_2S \rightarrow {}^{\cdot}[SO_2H] + 3S^{\cdot}.$$

Замена сероводорода трихлортиофенолом, который близок к нему по восстановительным свойствам, приводит даже при 0° к мгновенной вулканизации каучука, хотя процесс не сопровождается выделением элементарной серы. Реакция сопровождается присоединением SO_2 и трихлортиофенола к ненасыщенной полимерной цепи. Окись азота ингибирует этот процесс. Отсюда следует, что процесс Пичи является частным случаем окислительно-восстановительного инициирования радикальных процессов системами, не содержащими перекисей.

Системы третьего типа

Системы с участием диазоаминосоединений. Система с участием диазоаминобензола и активаторов была первой системой, примененной еще в 1939 г. для инициирования полимеризации в эмульсиях [14]. В последние годы нами был изучен механизм действия систем с участием жирноароматических триазенов. Распад жирноароматических триазенов в водно-эмульсионных средах также весьма сильно ускоряется под влиянием гидрохинона, аскорбиновой кислоты, сульфатов Fe^{2+} и Fe^{3+}, причем было установлено, что последние не претерпевают никаких именений в ходе распада триазена [15], даже при значительном избытке последнего. Проведенные исследования показали, что механизм действия систем с участием триазенов состоит в следующем:

$$C_6H_5NHN = NC_3H_7 \xrightarrow[1]{H_2O} C_6H_5NH_2 + C_3H_7N = NOH \xrightarrow{2} \underbrace{C_3H_7^{\cdot} + {}^{\cdot}OH}_{\swarrow\ C_3H_7OH \quad \searrow\ C_3H_6 + H_2O}$$

Углеводы, гидрохинон, диенолы и другие активаторы каталитически ускоряют присоединение воды к триазену (реакция 1), причем эта стадия опре-

деляет общую кинетику процесса. Путь 2 (спонтанный распад диазогидрата) ведет к развитию радикальных реакций. Таким образом, в этих системах осуществляется прямое использование воды для образования гидроксильных радикалов [15, 16]. В случае диазоаминобензола распад диазогидрата приводит вначале к образованию радикала $C_6H_5N{=}N^{\cdot}$. Это подтверждается наличием на концах цепи полистирола хромофорных групп, что позволило применить колориметрический метод определения молекулярного веса полимера [17].

Системы с участием этилендиамина и полиэтиленполиамина. Уитби с сотрудниками впервые предложили использовать полиэтиленполиамины в сочетании с гидроперекисью для инициирования полимеризации при низких температурах [18]. Исходя из представлений об образовании свободных радикалов в стадии взаимодействия гидроперекиси с амином, можно было ожидать наличия определенной симбатности между кинетикой разложения гидроперекиси и кинетикой полимеризации. Однако исследования показали, что полимеризация инициируется при низкой температуре после полного израсходования гидроперекиси изопропилбензола [19, 20]. Полученные экспериментальные данные указывают на образование нового промежуточного соединения неперекисного характера, способного тем или иным способом инициировать процесс полимеризации. Изучение состава продуктов взаимодействия гидроперекиси изопропилбензола с аминами позволило прийти к следующим представлениям о механизме действия систем:

$$\underset{\cdots Fe \cdots}{H_2NCH_2CH_2NHA} + C_6H_5C(CH_3)_2OOH \longrightarrow H_2NCH_2CH_2\underset{A}{N}{-}OC(CH_3)_2C_6H_5 + H_2O$$

$$\downarrow 2$$

$$C_6H_5C(CH_3)_2OH \longleftarrow C_6H_5C(CH_3)_2O^{\cdot} \quad + \quad A\dot{N}CH_2CH_2NH_2$$

$$\downarrow 3$$

$$CH_4 \longleftarrow CH_3^{\cdot} + C_6H_5COCH_3$$

В отсутствие мономера за счет реакции радикалов с аминами и другими соединениями образуется метан и диметилфенилкарбинол. Роль реакции (3) сильно возрастает с температурой. В присутствии мономеров полностью подавляется образование метана и сильно уменьшается выход карбинола. Возникновение радикалов с реакционным центром на атоме азота было доказано образованием нитрозаминов при проведении реакции в присутствии окиси азота [19]

$$(R)_2N^{\cdot} + {}^{\cdot}NO \rightarrow (R)_2NNO.$$

Кроме того, в полимере было установлено наличие азота, что указывало на вхождение фрагментов амина в состав полимерной цепи [19, 20].

Системы с участием серы и кислорода в качестве окислителей. Взаимодействие серы с различными восстановителями (оксиальдегидами и оксикетонами, этаноламинами, этилендиамином и его производными), играющими роль ускорителей процесса серной вулканизации, приводит при температуре 100—130° к образованию сероводорода, количество которого в отдельных случаях приближается к теоретическому [12]. Взаимодействие между указанными восстановителями и серой в среде олефина, применяемого в качестве акцептора промежуточных продуктов реакции, приводит к подавлению процесса образования сероводорода. Основными продуктами реакции являются соединения R $(S)_n$R, в которых n колеблется от 1 до 4. Совершенно аналогичные результаты были получены при изучении распада двусернистого водорода в среде олефина [21, 22]:

$$1)\ HSSH \begin{cases} \xrightarrow{\text{насыщенный растворитель}} HS^{\cdot} \rightarrow H_2S \\ \xrightarrow{\text{олефин}} R(S)_nR \end{cases}$$

$$2)\ DH_2 + S_8 \rightarrow D + HSSH \begin{cases} \xrightarrow{\text{насыщенный растворитель}} HS^{\cdot} \longrightarrow H_2S \\ \xrightarrow{\text{олефин}} R(S)_nR \end{cases}$$

Образование моно-, ди- и тетрасульфидов связано с цепным процессом распада H_2S_2, приводящим к генерированию радикалов $HS^{\cdot}$ и $HS^{\cdot}_2$. Выделение сероводорода, как было установлено, обусловлено только реакцией диспропорционирования указанных радикалов.

Другим примером являются системы, в которых окислителем является кислород [23]:

$$DH_2 + O_2 \underset{1}{\rightarrow} H_2O_2 \underset{2}{\rightarrow} {}^{\cdot}OH.$$

В качестве восстановителей в этих системах могут быть использованы фенилгидразин, гидразобензол и другие соединения, легко окисляющиеся кислородом в углеводородных средах с образованием перекиси водорода, служащей источником инициирования процесса окисления олефинов. Первичный акт окисления (реакция 1), по-видимому, является простой бимолекулярной реакцией, протекающей без образования свободных радикалов. Особенно интересными являются обратимые системы, действующие с участием кислорода. Эти системы содержат растворимые в углеводородах соли железа и восстановители, способные переводить окисные соли железа в закисные. В качестве восстановителей в этих системах могут быть использованы оксикарбонильные соединения (бензоин), диенолы, алкилгидрохиноны, меркаптаны и т. д.

Механизм действия систем состоит в следующем:

$$Fe^{3+} \xrightarrow[1]{DH} Fe^{2+} \xrightarrow[2]{O_2} [Fe^{2+}O_2] \xrightarrow[3]{DH} HO^{\cdot}_2(HO^{\cdot}) + Fe^{2+}$$

(стрелка от Fe^{2+} в конце схемы возвращается к Fe^{2+} после стадии 1)

Первым актом, несомненно, является реакция между восстановителем и Fe^{3+}, идущая, как это было показано на примере бензоина и диэтилового эфира диоксималеиновой кислоты [6], с достаточно большой скоростью при температуре 20—50°

$$[DH \ldots Fe^{3+}] + Fe^{3+} \rightarrow 2Fe^{2+} + D.$$

Второй стадией является реакция окисления нафтената закисного железа, протекающая в растворе этилбензола очень интенсивно уже при 0°. Окисление закисных солей железа, как полагают, протекает через промежуточную стадию перекисных форм железа (FeO) [24] или (FeO_2) [25], обладающих более высоким окислительным потенциалом, чем трехвалентное железо. Эти промежуточные соединения должны реагировать с восстановителями с большей скоростью, чем окисные соли (Fe^{3+}) с возникновением свободных радикалов

$$DH_2 + Fe^{2+}O_2 \rightarrow DH + Fe^{2+} + HO_2^{\cdot}$$

или

$$DH_2 + Fe^{2+}O_2 \rightarrow D + Fe^{2+} + H_2O_2 \xrightarrow{Fe^{2+}(Fe^{3+})} HO^{\cdot}(HO_2^{\cdot}).$$

Системы этого типа представляют существенный интерес для инициирования процесса окисления олефинов при низких температурах. Весьма интересно, что дитретичнобутилгидрохинон, который обычно применяется в качестве ингибитора, предохраняющего полимеры от развития цепных процессов окисления и структурирования, в присутствии растворимых в полимерах солей железа, начинает играть роль активатора тех же про-

цессов. Это явление имеет более общий характер, что иллюстрируется возможностью использования для эффективного инициирования радикальных процессов таких ингибиторов, как гидрохинон, бензохинон, пирогаллол и соли меди. Следует отметить близость многих из изученных систем, в особенности систем, действующих с участием кислорода, диенолов и солей железа, к биохимическим. Окислительно-восстановительные системы нашли в настоящее время широкое применение в технике для инициирования полимеризационных процессов при низких температурах; они в будущем могут приобрести такое же значение для инициирования окислительных и других цепных процессов в углеводородных средах.

Переходим к рассмотрению основных результатов, полученных нами при изучении реакций свободных радикалов в модельных системах. Для генерирования алкильных свободных радикалов мы использовали жирноароматические триазены, распадающиеся при нагревании в растворе по реакции

$$R-N=N-NHC_6H_5 \rightarrow R^{\cdot} + N_2 + {}^{\cdot}NHC_6H_5,$$

энергия активации которой колеблется для различных триазенов в пределах 28—31 *ккал/мол* [26, 27]. Исследование продуктов термического разложения триазенов в растворе изопропилбензола позволило на большем числе примеров подтвердить вывод, что активность алкильных свободных радикалов в реакции отрыва Н-атома убывает с увеличением длины углеводородной цепи и с переходом от первичных свободных радикалов к вторичным и третичным [28—31].

Разрыв связей С = С. Исследование взаимодействия различных свободных радикалов с ненасыщенными соединениями [21, 22, 32, 33] позволило дать четкую характеристику относительной реакционноспособности внутренних и внешних двойных связей. Выводы о реакционноспособности двойных связей получены на основе исследования трех различных реакций (табл. 1).

Таблица 1

Разрыв С=С связей под влиянием свободных радикалов

Углеводород	Конц. инициатора в мол. %	Температура в °С	Выход в % от теорет.
			CH_4
Бутан	3	110	54
Кумол	1,2	120	56
Циклогексен	1,2	120	61
β-Бутен	3	110	30
α-Гептен	3	110	12
Изобутен	3	110	8
α-Метилстирол	3	110	0
			H_2S
Этилбензол		70	98
Циклогексен		50	62
β-Пентен	1 *мол/л*	50	48
α-Пентен		50	9
Стирол		70	5
Изопрен		70	2
			$[(CH_3)_2CCN]_2$
Бензол	1,2	80	97
Кумол	1,2	80	82
β-Бутен	20	80	79
α-Гептен	20	80	55
α-Метилстирол	5	80	34

1. При разложении метилфенилтриазена в среде ненасыщенного углеводорода конкурируют реакции:

$$CH_3^{\cdot} + ACH_2CH = CH_2 \begin{cases} \nearrow CH_4 + A\dot{C}HCH = CH_2 & (а) \\ \searrow ACH_2\dot{C}HCH_2CH_3 & (б) \end{cases}$$

Уменьшение выхода метана, являющееся следствием присоединения радикалов $CH_3^{\cdot}$ к двойным связям, характеризует реакционноспособность ненасыщенного компонента.

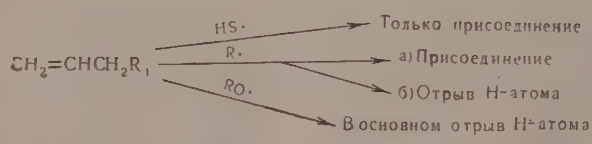
2. Как нами показано, образование сероводорода и серы при разложении H_2S_2 в углеводородной среде является результатом диспропорционирования радикалов $HS^{\cdot}$:

$$H_2S_2 \rightarrow 2HS^{\cdot} \rightarrow H_2S + S.$$

Об этом свидетельствует факт образования обоих конечных продуктов в эквивалентных количествах. Степень образования сероводорода при разложении H_2S_2 в ненасыщенном растворителе служит критерием эффективности того или иного соединения как акцептора радикалов $HS^{\cdot}$.

3. Взаимодействие диметилцианометильных свободных радикалов с ненасыщенными соединениями характеризовалось по изменению выхода продукта рекомбинации этих радикалов — динитрила тетраметилянтарной кислоты. Это соединение, образующееся при разложении динитрила азоизомасляной кислоты в инертном растворителе с выходом, близким к количественному, обнаруживается в продуктах распада указанного инициатора в тем меньшей степени, чем значительнее реакция присоединения радикалов $(CH_3)_2\dot{C}$—CN к двойным связям.

Результаты, полученные для всех изученных радикалов, приводят к заключению о значительно большей эффективности винильных и изопропенильных двойных связей в реакции присоединения свободных радикалов по сравнению с внутренними двойными связями. Отсутствие у циклогексена склонности к присоединению метильных свободных радикалов, по-видимому, связано с особенной подвижностью Н-атомов метиленовых групп, находящихся в α-положении к двойной связи. Радикалы $HS^{\cdot}$, не способные к реакциям отрыва Н-атома, присоединяются к циклогексену в довольно значительной степени. Полученные результаты, а также литературные данные о реакционноспособности свободных алкоксирадикалов, позволяют выразить специфические особенности различных радикалов при их взаимодействии с ненасыщенными соединениями следующей схемой:



Изучение конечных продуктов взаимодействия свободных радикалов с ненасыщенными соединениями, проведенное на примере радикалов $(CH_3)_2\dot{C}$—CN, позволяет разъяснить причины невозможности образования высокополимерных форм из α-олефинов на основе радикального механизма полимеризации. Путем исследования продуктов, образующихся при разложении динитрила азоизомасляной кислоты в среде α-метилстирола, изобутилена и α-гептена, установлено, что во всех случаях основным типом превращений является обрыв реакции за счет взаимодействия радикалов $RA^{\cdot}$ друг с другом (где A — молекула олефина) (см. схему). Для α-гептена и изобутилена это взаимодействие приводит к образованию продуктов рекомбинации (RAAR), в случае α-метилстирола радикалы $RA^{\cdot}$ диспропор-

ционируют с образованием соответствующих насыщенного и ненасыщенного компонентов (RAн и RA—н).

Конечные продукты взаимодействия α-олефинов с радикалами $(CH_3)_2\dot{C}-CN$

$$1)\ \underset{\displaystyle CH_3}{C_6H_5\overset{|}{C}}=CH_2+R^{\cdot}\rightarrow \underset{\displaystyle CH_3}{C_6H_5\overset{\bullet}{\underset{|}{C}}}-CH_2R \downarrow \underset{\displaystyle CH_3\ (43\%)}{C_6H_5\underset{|}{C}HCH_2R}+\underset{\displaystyle CH_2\ (43\%)}{C_6H_5\underset{\|}{C}CH_2R}$$

$$2)\ CH_3(CH_2)_3CH_2CH=CH_2+R^{\cdot}\rightarrow \begin{cases} RAH & (13\%)\\ RAAR & (52\%)\\ RAAAR & (20\%)\end{cases}$$

$$3)\ (CH_3)_2C=CH_2+R^{\cdot}\rightarrow RAAR \qquad (33\%)$$

Различное поведение радикалов $RA^{\cdot}$ для α-гептана и изобутилена, с одной стороны, и для α-метилстирола, с другой, определяется стерическими затруднениями, исключающими возможность рекомбинации для последнего из названных олефинов. Особенно большая роль стерического фактора в данной реакции иллюстрируется следующим обстоятельством. Диспропорционирование свободных радикалов $RA^{\cdot}$ в случае α-метилстирола может привести к образованию одного из двух ненасыщенных продуктов:

$$\underset{\displaystyle CH_2\quad (I)}{C_6H_5-\underset{\|}{C}-CH_2R} \qquad \text{или} \qquad \underset{\displaystyle CH_3\quad (II)}{C_6H_5-\underset{|}{C}=CHR.}$$

Установлено, что ненасыщенному соединению отвечает структура (1) [32]. Следовательно, отрыв H-атома при диспропорционировании радикалов $RA^{\cdot}$ происходит от метильной, а не от метиленовой группы, хотя это сопряжено с разрывом более прочной связи. Таким образом, несмотря на то, что α-метилстирол как мономер обладает достаточно высокой активностью и легко взаимодействует с начальными активными центрами радикального типа, рост цепи в данном случае оказывается невозможным из-за неблагоприятных стерических условий. Именно поэтому получение высокополимерных форм при участии α-метилстирола на основе радикальной полимеризации может быть осуществлено только в процессе сополимеризации с некоторыми другими мономерами (бутадиеном и другими). Неспособность других олефинов к полимеризации по радикальному механизму связана, как это вытекает из наших данных, с малой тенденцией соответствующих мономерных радикалов взаимодействовать со своим мономером. В этих случаях система характеризуется низкой активностью как самого мономера, так и соответствующего ему радикала.

Разрыв связей C — C и S — S. Как отмечалось выше, различные окислительно-восстановительные системы вызывают в определенных случаях эффект деструкции насыщенных и ненасыщенных полимеров [23]. Тот же эффект вызывается и другими источниками свободных радикалов — перекисями, триазенами и др. [34—36]. Изучение зависимости глубины процесса деструкции от природы инициирующего радикала позволило установить, что относительная активность свободных радикалов в данной реакции соответствует ряду:

$$HO^{\cdot},\ RO^{\cdot},\ C_6H_5COO^{\cdot}>CH_3^{\cdot}>C_2H_5^{\cdot}>C_3H_7.$$

Первоначально было высказано предположение, что механизм реакции состоит в перпендикулярной атаке свободными радикалами связей С — С:

$$\sim CH_2CH{=}CHCH_2 \overset{|}{—} CH_2CH{=}CHCH_2 \sim \quad + \; R\cdot \dashrightarrow$$

$$\dashrightarrow \; \sim CH_2CH{=}CHCH_2\cdot \; + \; RCH_2CH{=}CHCH_2 \sim$$

На конференции, посвященной вопросам реакционноспособности, кинетики и катализа, Семенов указал, что более вероятным первичным актом является отрыв Н-атома с последующим разрывом С — С-связи во вновь образовавшемся свободном радикале. С этой точки зрения рассматриваемая реакция может быть выражена схемой:

$$\sim CH_2CH = CHCH_2 - CH_2CH = CHCH_2 \sim + R^{\cdot} \to$$

$$\to RH + \sim CH_2CH = CHCH_2 - CH_2CH = CH\dot{C}H \sim \to$$

$$\to \sim CH_2CH = CHCH_2^{\cdot} + CH_2 = CHCH = CH \sim$$

Энергетическая выгодность реакции определяется образованием более устойчивого свободного радикала и появлением на конце цепи сопряженной системы двойных связей. При таком механизме становится понятным расположение радикалов в приведенном выше ряду активности. Наибольший эффект деструкции вызывают именно те радикалы, которые более активны в реакции отрыва Н-атомов. Существенно, что радикалы $(CH_3)_3C^{\cdot}$ и $(CH_3)_2\dot{C} - CN$, практически не участвующие в актах отрыва Н-атома, не приводят к деструкции полимеров. Возможность разрыва связи S — S под влиянием свободных радикалов была установлена при изучении взаимодействия диметилцианометильных радикалов с диизопропилксантогендисульфидом [37], которое протекает в основном в следующем направлении:

$$(CH_3)_2CHO\underset{\substack{\|\\S}}{C} - S - S - \underset{\substack{\|\\S}}{C}OCH(CH_3)_2 \xrightarrow{R\cdot} (CH_3)_2CHO\underset{\substack{\|\\S}}{C} - SR.$$

С точки зрения высказанных выше представлений более вероятно, что первичными актами в данном случае является присоединение свободного радикала к двойной связи С = S. Образование конечного продукта реакции, так же как и для рассмотренной выше деструкции С — С-связи, является результатом распада возникшего в первичном акте неустойчивого свободного радикала:

$$R,\underset{\substack{\|\\S}}{C}S - S\underset{\substack{\|\\S}}{C}R, + R\cdot \to R,\underset{\substack{|\\SR}}{\dot{C}}S - S\underset{\substack{\|\\S}}{C}R, \to R,-\underset{\substack{|\\SR}}{C} = S + \cdot S\underset{\substack{\|\\S}}{C}R,$$

Предлагаемая схема разъясняет механизм регулирующего действия дисульфидов в процессе полимеризации. Возможно, что при цепном процессе распада ацильных перекисей протекают аналогичные акты:

$$R,\underset{\substack{\|\\O}}{C}O O\underset{\substack{\|\\O}}{C}R, \xrightarrow{R\cdot} R,\underset{\substack{|\\O\\|\\R}}{C}OO\underset{\substack{\|\\O}}{C}R, \longrightarrow R,\underset{\substack{|\\OR}}{C} = O \; + \cdot O\underset{\substack{\|\\O}}{C}R,$$

Как известно, образование сложных эфиров при цепном распаде перекисей, например фенилбензоата из перекиси бензоила, действительно наблюдается, чему обычно даются другие объяснения. Наряду с другими схемами цепного распада перекисей следует учитывать большую вероятность предложенного выше механизма этой реакции.

Существенный интерес представляют данные, в которых проявляются специфические особенности свободных радикалов, относящихся к различным типам. При изучении ингибирующего действия полифенолов и вторичных ароматических аминов на процесс полимеризации было показано, что ингибирующий эффект проявляется только в присутствии кислорода [38, 39]. Подробное исследование кинетики процесса для различных систем и изучение реакций в модельных условиях позволили установить, что углеводородные свободные радикалы, по крайней мере до 110°, не отрывают Н-атомов от гидрохинона и β-нафтиламина. По-видимому, ингибирующее действие полифенолов и ароматических аминов в присутствии кислорода связано с образованием радикалов $R\dot{O}_2$, обладающих высокой активностью в актах отрыва водорода и способных поэтому вызвать появление семихиноидных радикалов:

$$R\cdot \xrightarrow{O_2} RO_2\cdot \xrightarrow{HOC_6H_4OH} \text{(OH}-C_6H_4-\dot{O}\text{)} \longrightarrow \text{ингибирование.}$$

Другим примером проявления специфических особенностей свободных радикалов служит различное отношение алкильных и $R_2\dot{N}$ радикалов к сере. $\dot{C}H_3$ и другие алкильные радикалы практически количественно взаимодействуют с серой с образованием полисульфидов по схеме [40]:

$$R\cdot + S_8 \rightarrow RS_n^{\cdot} \rightarrow RS_mR.$$

В то же время свободный радикал $(CH_3)_2\dot{N}$, обладающий большой активностью в реакциях отрыва Н-атома и присоединения к ненасыщенным связям [41], с серой не реагирует совершенно. Указанный радикал получался по реакции:

$$(CH_3)_2N-N=N-N(CH_3)_2 \rightarrow 2(CH_3)_2\dot{N} + N_2.$$

Распад тетраметилтетразена в кумоле как без серы, так и в ее присутствии приводит к образованию равного количества диметиламина — продукта отрыва Н-атома радикалами $(CH_3)_2\dot{N}$ от кумола (выход ~90% от теорет.) [42]. Этот факт объясняется низкой прочностью связи N — S и невозможностью существования соответствующих соединений, по крайней мере при повышенной температуре. Такое же заключение, вероятно, приложимо и к радикалам $R\dot{O}$. Уместно отметить, что из низкой прочности связи O — S и N — S следует, что дифенилпикрилгидразил, часто применяющийся для определения концентрации свободных радикалов, не может рассматриваться как универсальный акцептор свободных радикалов. Из высказанных соображений вытекает, что при повышенной температуре его взаимодействие с радикалами типа RS· или RO· не представляется вероятным.

Таблица 2

Влияние вязкости на выход продуктов превращения свободных радикалов при разложении метилфенилтриазена

(концентрация инициатора 10 вес. %)

Среда	Выход в % от теорет.	
	CH_4	$C_6H_5NHCH_3$
Изопропилбензол	49	15
Полистирол, содержащий 10% изопропилбензола	10	43

В заключение настоящего доклада мы хотим отметить, что изучение реакций свободных радикалов в модельных условиях позволило подойти к рассмотрению вопроса о связи между первичной рекомбинацией (эффектом клетки) и термостабильностью полимеров. При исследовании продуктов термического разложения метилфенилтриазена в системе полистирол — кумол нами было установлено значительное влияние вязкости среды на реакцию первичной рекомбинации [43]. Основными продуктами разло-

жения метилфенилтриазена являются метан и метиланилин, причем образование метиланилина, по-видимому, обусловлено рекомбинацией радикалов, возникающих в момент распада в «клетке». Показано, что с повышением вязкости среды выход метиланилина существенно возрастает, чему сопутствует одновременное уменьшение выхода метана (табл. 2).

Представляется вероятным, что именно подобным влиянием вязкости среды на элементарные реакции свободных радикалов объясняется значительная термическая устойчивость полимеров, которые характеризуются высокой температурой размягчения. Так, полипараксилилен устойчив до 400°. Разложение полимера начинается непосредственно после его плавления. В растворе этот полимер подвергается разложению уже при 302° [44]. Существуют и другие полимеры, обладающие температурой плавления $\sim 400°$, разлагающиеся только после перехода в расплавленное состояние. По-видимому, во всех указанных случаях мы имеем дело с «перегретыми» полимерами, начинающими подвергаться деструктивному распаду только после перехода через температуру стеклования, когда вязкость системы резко понижается. Можно полагать, что в жестких системах (ниже T_g) первичные термические акты разрыва связей C — C не вызывают цепного процесса деполимеризации именно вследствие эффекта клетки, возвращающего систему в исходное состояние. Только переход в эластическую область создает условия для развития процесса деструкции, что и проявляется в резком падении термостабильности полимеров выше температуры их размягчения. С этой точки зрения, устойчивость полимеров в растворах должна оказаться еще более низкой. Высказанные соображения, касающиеся высокой термоустойчивости некоторых полимеров, требуют прямого экспериментального подтверждения.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрены основные типы окислительно-восстановительных систем, инициирующих радикальные процессы в водных и углеводородных средах. Дана классификация систем по механизму их действия.
2. Рассмотрены реакции свободных алкильных и гетерорадикалов с различными мономерами и полимерами, сопровождающиеся разрывом связей C — H, C=C, C — C и S — S.
3. Рассмотрена роль эффекта клетки в термостабильности полимеров.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
23.XII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Долгоплоск и Е. И. Тинякова, Хим. наука и пром. 2, 280 (1957).
2. Г. П. Белоновская, Б. А. Долгоплоск и Е. И. Тинякова, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1478; Тр. ВНИИСК за 1947—1950 гг., стр. 124.
3. Г. П. Белоновская, Б. А. Долгоплоск и Е. И. Тинякова, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 65.
4. W. Kern, Makromol. Chem. I, 209, 249 (1948).
5. Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск и М. Б. Рабинович, Тр. ВНИИСК за 1947—1950 гг., стр. 145; Изв. АН СССР, ОХН 1957, 702.
6. Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск и В. Н. Рейх, Тр. ВНИИСК за 1947—1950 гг., стр. 87; Изв. АН СССР, ОХН 1957, 851.
7. Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск и Т. Г. Журавлева, Отчет ИВС АН СССР за 1956 г., Л.
8. Б. А. Долгоплоск и Е. Н. Кропачева, ЖОХ 26, 2980 (1956).
9. Б. А. Долгоплоск, И. И. Радченко, И. А. Лившиц и др., Тр. ВНИИСК за 1947—1950 гг., стр. 3.
10. Г. А. Парфенова, Б. А. Долгоплоск и И. И. Радченко, Отчет ВНИИСК за 1955 г.
11. Е. И. Тинякова и Т. П. Зеленина, Отчет ИВС АН СССР за 1957 г., Л.
12. Е. И. Тинякова, Е. К. Хренникова, Б. А. Долгоплоск, В. Н. Рейх и Т. Г. Журавлева, ЖОХ 26, 2476 (1956).

13. M. Peachy, I. Scypsey, J. Soc. Chem. Ind. 40, 5 (1921).
14. Б. А. Долгоплоск, П. А. Виноградов, Е. И. Второва, Е. И. Тинякова, А. Г. Белороссова и Р. А. Эйлер, Отчет ВНИИСК за 1940—1941 гг.; Тр. ВНИИСК за 1948 г.
15. В. Я. Андакушкин, Б. А. Долгоплоск и И. И. Радченко, ЖОХ 26, 2972, 3203 (1956).
16. Б. А. Долгоплоск, В. А. Кропачев и Л. В. Алферова, Отчет ИВС за 1957 г., Л.
17. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Второва, П. П. Одинцова, Отчет ВНИИСК за 1943 г.; Б. А. Долгоплоск, Тр. ВНИИСК за 1948 г.
18. C. S. Whitby, N. Wellman, W. Flouts, L. M. Spehons, Ind. Eng. Chem. 42, 445 (1950).
19. Б. А. Долгоплоск, Е. Н. Кропачеваи М. Н. Кулакова, Отчет ВНИИСК за 1957 г.
20. Г. П. Белоновская, Б. А. Долгоплоск, Ж. Д. Васютина и М. Н. Кулакова, Изв. АН СССР, ОХН 1958, 24.
21. Е. И. Тинякова, Е. К. Хренникова и Б. А. Долгоплоск, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 1152.
22. Е. И. Тинякова, Е. К. Хренникова и Б. А. Долгоплоск, ЖОХ 28, № 6 (1958).
23. Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск и В. Н. Рейх, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 1111. Сб. «Вулканизация резин», Госхимиздат, 1954, стр. 51.
24. H. Manchot, L. Willhelms, Ber. 34, 2478 (1901).
25. C. Bray, R. Gorin, J. Am. Chem. Soc. 54, 2124 (1932).
26. Б. А. Долгоплоск, П. Г. Угрюмов и В. А. Кроль, ДАН 96, 757 (1954).
27. Л. М. Романов, Б. А. Долгоплоск и Б. Л. Ерусалимский, ДАН 112, 703 (1957).
28. В. А. Кроль, Б. А. Долгоплоск и Б. Л. Ерусалимский, Тр. ВНИИСК за 1951 г., 279.
29. Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский, В. А. Кроль и Л. М. Романов, ЖОХ 24, 1775 (1954).
30. Л. М. Романов, Диссертация, ИВС АН СССР, Л., 1954.
31. Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский, В. А. Кроль и Л. М. Романов, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 817.
32. Е. Б. Миловская, Б. А. Долгоплоск и Б. Л. Ерусалимский, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 434.
33. Е. Б. Миловская, Диссертация, ИВС, АН СССР, Л. 1957 г.
34. Л. М. Романов, Б. А. Долгоплоск и Б. Л. Ерусалимский, ДАН 105, 298 (1955).
35. С. Е. Бреслер, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кроль и С. Е. Френкель, ЖОХ 26, 2201 (1956).
36. Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский и Т. Н. Куреньгина, Отчет ИВС, Л., 1956.
37. Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский и Е. Б. Миловская, Тр. ВНИИСК за 1953 г., стр. 163.
38. Б. А. Долгоплоск и Д. Ш. Короткина, Тр. ВНИИСК за 1951 г., стр. 198.
39. Б. А. Долгоплоск и Г. А. Парфенова, Тр. ВНИИСК за 1951 г., стр 224.
40. Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск и М. П. Тихомолова, ЖОХ 25, 1387 (1955).
41. Б. Л. Ерусалимский, Б. А. Долгоплоск и А. П. Кавуненко, ЖОХ 27, 267 (1957).
42. Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский и А. П. Кавуненко, Отчет ИВС за 1956 г., Л.
43. Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский и Е. Б. Миловская, Отчет ИВС за 1957 г., Л.
44. L. Auspos, C. Burnam, L. Hall, J. Hubbard, W. Kirk, J. Schaefgen, S. Speck, J. Pol. Sci. 15, 19 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 4

В. В. КОРШАК, В. А. ЗАМЯТИНА и Н. И. БЕКАСОВА

О ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИЭФИРАХ

СООБЩЕНИЕ 9. КАТАЛИЗАТОР РЕАКЦИИ ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИИ

Реакция поликонденсации этиленгликоля с эфирами терефталевой кислоты протекает очень медленно и сильно ускоряется в присутствии катализаторов. Природа катализаторов и их количество оказывают большое влияние на скорость реакции и молекулярный вес образующегося полиэтилентерефталата, поэтому мы исследовали действие некоторых катализаторов на этот процесс.

Согласно патентным данным для получения полиэтилентерефталата из диметилтерефталата и этиленгликоля предложены щелочные металлы, алкоголяты и гидраты окиси их [1—3], окиси свинца [4], германия [5], сурьмы [6], а также смешанный катализатор, состоящий из окиси свинца, окиси сурьмы и трифенилфосфита [7].

В качестве исходных продуктов применялись как диметилтерефталат и этиленгликоль, так и диэтилолтерефталат, способ получения которого разработан авторами [8]. В случае применения диметилтерефталата он предварительно переэтерифицировался этиленгликолем в диэтилолтерефталат, а затем осуществлялась поликонденсация последнего.

Процесс поликонденсации протекает в две стадии по схеме

Первая стадия — переэтерификация:

$$CH_3OCOC_6H_4COOCH_3 + 2HOCH_2CH_2OH \rightarrow$$

$$\rightarrow HOCH_2CH_2OCOC_6H_4COOCH_2CH_2OH + 2CH_3OH$$

Вторая стадия — поликонденсация:

$$nHOCH_2CH_2OCOC_6H_4COOCH_2CH_2OH \rightarrow$$

$$\rightarrow H(OCH_2CH_2OCOC_6H_4CO)_nOCH_2CH_2OH + (n-1)\,HOCH_2CH_2OH.$$

В случае применения диэтилолтерефталата процесс начинается непосредственно с поликонденсации. Применение диэтилолтерефталата для получения полиэфира в литературе не описано и впервые предложено одним из нас совместно с Голубевым [9].

При исследовании применялась следующая методика: опыты проводились в пробирке с отводной трубкой. Пробирка закрывалась каучуковой пробкой с проходящей через нее стеклянной трубкой для подачи азота. Трубка опускалась до дна пробирки, так что поступающий азот проходил через реакционную массу. 10–15 *г* диметилтерефталата, такое же количество этиленгликоля (3 *мол* на 1 *мол* эфира) и катализатор загружались в пробирку и после продувки азотом нагревались в бане со сплавом Вуда. Температура регулировалась автоматически. Переэтерификация производилась при 170° и заканчивалась после медленного подъема температуры до 275° и выдержки при этой температуре 1 час. Освобождающийся метанол и избыточный этиленгликоль отгонялись в приемник. Вторая стадия реакции — поликонденсация — проводилась в вакууме при 275° и оста-

точном давлении 2—3 *мм*. Азот подавался в количестве 1—1,5 *л*/час на первой стадии и при нагревании в вакууме в таком количестве, чтобы остаточное давление увеличилось не более чем на 0,5 *мм*. При поликонденсации диэтилолтерефталата температурные условия были несколько иные, а именно нагревание в токе азота проводилось при 240—275° в течение 3 час. и в вакууме при 275° 4 часа.

Наряду с некоторыми из указанных ранее катализаторов мы применили при исследовании также смешанный катализатор, состоящий из гидрата окиси лития и окиси алюминия, активным началом в котором является, по-видимому, алюминат лития Li_3AlO_3 и $LiAlO_2$.

Результаты исследований, проведенных с диметилтерефталатом, приведены в табл. 1, где полученные полиэфиры охарактеризованы по удельной вязкости их 0,5%-ного раствора в крезоле.

Таблица 1

№№ опыта	Катализатор		Время нагревания в часах		Свойства полиэфира	
	состав	количество в вес. %	в токе азота при 170—275°	в вакууме при 275°	удельная вязкость	цвет
1	$LiOH \cdot H_2O$	0,1	6	7	0,26	Белый
2	$LiOH \cdot H_2O$	0,15	6	7	0,40	»
3	KOH	0,15	6	7	0,21	»
4	KOH	0,20	6	7	0,32	»
5	NaOH	0,05	6	7	0,35	»
6	NaOH	0,075	6	7	0,33	»
7	NaOH	0,10	6	7	0,40	»
8	NaOH	0,15	6	7	0,40	»
9	NaOH	0,20	6	7	0,32	»
10	$LiOH \cdot H_2O$ Al_2O_3	0,10 0,05	8	7	0,49	»
11	$LiOH \cdot H_2O$ Al_2O_3	0,15 0,05	8	7	0,52	»
12	$LiOH \cdot H_2O$ Al_2O_3	0,20 0,07	8	7	0,57	»

Применение в качестве катализатора гидратов окиси лития, калия и натрия дает возможность получить примерно одинаковые по молекулярному весу полиэфиры. Что касается смешанного катализатора, состоящего из гидрата окиси лития и окиси алюминия, то в его присутствии получен полиэфир со значительно большей удельной вязкостью. Нужно отметить также несколько замедляющее действие окиси алюминия на первую стадию процесса, а именно переэтерификацию. Одна окись алюминия не является катализатором для первой стадии реакции.

Результаты опытов поликонденсации диэтилолтерефталата приведены в табл. 2.

Полиэфиры, полученные в этой серии опытов, имеют в среднем несколько меньшую удельную вязкость, чем приведенные в табл. 1, но это объясняется тем, что в данном случае поликонденсация в вакууме продолжалась лишь четыре часа.

Во многих опытах был получен окрашенный или прозрачный, т. е. незакристаллизовавшийся при медленном охлаждении полиэфир. Это объясняется побочными реакциями, удельный вес которых возрастает по мере увеличения количества катализатора. Из тех опытов, в которых получен нормальный белого цвета полиэфир, нужно отметить как лучшие 6-й и 19-й; в первом из них достигнута удельная вязкость полиэфира 0,38 в присутствии 0,2% окиси германия и во втором уделная вязкость 0,28 в присутствии окиси алюминия и гидрата окиси лития. Без катализатора поликонденсация протекает медленно, как это видно из опыта 20.

Действие некоторых более приемлемых катализаторов было проверено в опытах большого масштаба, проведенных в стальном аппарате емкостью $1^1/_2$ *л* при перемешивании механической мешалкой. Результаты опытов приведены в табл. 3. Опыты показывают, что едкие щелочи с успехом могут

Таблица 2

№ опыта	Катализатор		Свойства полиэфира	
	состав	количество в вес. %	удельная вязкость	цвет
1	SeO_2	0,1	0,17	Белый
2	LiF	0,1	0,18	»
3	SbO	0,1	0,20	»
4	PbO	0,1	0,22	Сероватый
5	GeO_2	0,1	0,23	Белый
6	GeO_2	0,2	0,38	»
7	GeO_2	0,3	0,41	Прозрачный
8	GeO_2	0,4	0,30	Желтоватый
9	GeO_2 и $LiOH \cdot H_2O$	0,1 и 0,2	0,27	Белый
10	GeO_2 и $LiOH \cdot H_2O$	0,2 и 0,2	0,41	Прозрачный
11	GeO_2 и $LiOH \cdot H_2O$	0,3 и 0,2	0,32	Желтый
12	UO_3	0,05	0,20	Белый
13	UO_3	0,10	0,25	»
14	UO_3	0,15	0,25	Серый
15	UO_3	0,20	0,23	»
16	UO_3 и $LiOH \cdot H_2O$	0,1 и 0,2	0,25	Белый
17	UO_3 и $LiOH \cdot H_2O$	0,15 и 0,2	0,31	Серый
18	UO_3 и $LiOH \cdot H_2O$	0,2 и 0,2	0,34	»
19	Al_2O_3 и $LiOH \cdot H_2O$	0,1 и 0,2	0,28	Белый
20	Без катализатора	—	0,14	»

Таблица 3

№ опыта	Загрузка диэтилолтерефталата в г	Катализатор		Нагревание в часах		Свойства полиэфира	
		состав	количество в вес. %	в токе азота при 240–275°	в вакууме при 275°	удельная вязкость	цвет
1	350	GeO_2 $LiOH \cdot H_2O$	0,2 0,2	7	6	0,42	Белый
2	350	PbO	0,2	8	7	0,45	Серый
3	350	PbO	0,02	8	7	0,47	Желтоватый
4	350	PbO	0,005	9	7	0,28	Белый
5	350	Al_2O_3 $LiOH \cdot H_2O$	0,07 0,2	7	6	0,49	»
6	365	Al_2O_3 $LiOH \cdot H_2O$	0,07 0,16	7	7	0,50	»
7	350	Al_2O_3 $LiOH \cdot H_2O$	0,07 0,17	9	6	0,48	»
8	350	$LiOH \cdot H_2O$	0,15	6	11	0,42	»
9	360	NaOH	0,1	7	15	0,41	»
10	350	NaOH	0,2	8	15	0,43	»
11	350	Без катализатора		7	15	0,37	»

применяться как катализаторы полиэтерификации, хотя время нагревания в вакууме при этом удлиняется. Окись свинца является мало подходящим катализатором, так как вызывает окрашивание полиэфира. Двуокись германия, как одна, так и с добавкой гидроокиси лития дает хороший результат, однако не лучший, чем окись алюминия совместно с гидроокисью лития, которая является наиболее хорошим катализатором для исследованной реакции [10].

ВЫВОДЫ

Исследовано каталитическое действие окислов и гидратов окиси некоторых металлов на реакцию получения полиэтилентерефталата.

Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР

Поступило 12.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. I. T. Dickson, H. P. W. Huggill, I. C. Welh, Англ. пат. 590451; C. A. 42 414 (1948).
2. J. R. Devis, R. I. W. Reynolds, Англ. пат. 610138 (1948).
3. В. В. Коршак, А. Х. Сибгатуллин, Авторское свидетельство № 8348 (1949).
4. E. E. Izard, Ам. пат. 2534028; C. A. 45, 2225 (1951).
5. L. A. Auspos, I. B. Dempster, Ам. пат. 2578600; C. A. 46, 2339 (1952).
6. Ам. пат. 2647885; РЖХим. 274 (1954).
7. Ам. пат. 2650213; РЖХим. 390 (1955).
8. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова и Х. А. Максудова, Отчет о работе за 1952 г. ИНЭОС АН СССР, М.
9. В. В. Коршак и В. В. Голубев, Авторское свидетельство № 9684 (1948).
10. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова, И. Г. Шимко, В. В. Голубев и М. Б. Сигал, Авторское свидетельство № 14105 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 4

В. В. КОРШАК, Н. И. БЕКАСОВА и В. А. ЗАМЯТИНА

О ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИЭФИРАХ

СООБЩЕНИЕ 10. КИНЕТИКА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ДИЭТИЛОЛТЕРЕФТАЛАТА

Кинетические исследования поликонденсации гликолей с дикарбоновыми кислотами ведут свое начало с работ Меншуткина [1], который еще в конце прошлого века исследовал кинетику взаимодействия этиленгликоля с янтарной кислотой. Эта же реакция изучалась Тиличеевым [2]. Досталь и Раф [3] в 1936 г. исследовали кинетику поликонденсации янтарной кислоты с этиленгликолем и бутиленгликолем в присутствии растворителя и без него. Реакция поликонденсации фталевого ангидрида с различными гликолями изучалась многими авторами [4—7].

Флори [8] на нескольких примерах исследовал кинетику полиэтерификации дикарбоновых кислот гликолями и нашел, что в присутствии *p*-толуолсульфокислоты этот процесс протекает по механизму бимолекулярных реакций, а без катализатора — как реакция третьего порядка. Впоследствии было опубликовано несколько работ, подтверждающих эти выводы [9—11]. Однако Девис [12], исследуя полиэтрификацию себациновой кислоты диэтиленгликолем, установил, что этой реакции в значительной степени (на 80%) присущ второй порядок. Рафиков и Коршак [13] изучили кинетику полиэтерификации адипиновой кислоты этиленгликолем и декаметиленгликолем. Они нашли, что в исследованном интервале температур реакция протекает по бимолекулярному механизму и константы скорости изменяются в зависимости от температуры в согласии с уравнением Аррениуса. Коршак и Виноградова [14] исследовали кинетику полиэтерификации себациновой кислоты гексаметиленгликолем, а также поликонденсацию диэтилолсебацината в присутствии катализаторов [15].

Реакция поликонденсации диэтилолтерефталата, представляющая значительный интерес, поскольку при ее помощи получается полиэтилентерефталат, до сих пор еще не освещена в литературе. В данной работе излагаются результаты кинетических исследований этой реакции, протекающей по следующему уравнению:

$$n\,HOCH_2CH_2OCOC_6H_4COOCH_2CH_2OH \rightarrow$$

$$\rightarrow H(OCH_2CH_2OCOC_6H_4CO)_nOCH_2CH_2OH + (n-1)HOCH_2CH_2OH.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликонденсация проводилась в двугорлой круглодонной колбе емкостью 200 *мл*. Через резиновую пробку, закрывающую широкое горло колбы, проходила направляющая трубка механической мешалки, снабженной сальником, и две стеклянные трубки, одна — для ввода азота, другая — для отвода азота и паров этиленгликоля. Этиленгликоль собирался в градуированный приемник. В боковое горло колбы был вставлен термометр, погруженный в реакционную массу, оно также служило для отбора проб. Над реакционной массой пропускался очищенный сухой

Таблица 1

(242°, катализатор LiOH и Al_2O_3)

№ опыта	Время в мин.	Количество этиленгликоля в г	M по ацетильному числу	P по этиленгликолю в %	P по ацетильному числу в %	K по этиленгликолю	K по ацетильному числу
1	20	6,87	330	23,46	23,04	0,003893	0,003892
	40	10,77	420	36,77	39,52	0,003693	0,004149
	70	13,35	480	45,59	47,08	0,003036	0,003228
	100	17,20	650	58,73	60,92	0,003615	0,003966
	160	20,08	870	68,55	70,80	0,003460	0,003849
	280	23,02	1110	78,57	77,11	0,003326	0,003056
	400	24,69	1550	84,31	83,62	0,003412	0,003242
	580	25,45	2446	86,24	89,61	0,002745*	0,003776
					$K_{ср}$	0,003397	0,003633
2	20	6,99	320	23,85	20,62	0,003978	0,003299
	40	10,87	425	37,11	40,22	0,003747	0,004272
	70	13,42	473	45,82	46,31	0,003069	0,003124
	100	17,74	644	60,57	60,55	0,003903	0,003898
	160	20,20	814	68,97	68,80	0,003528	0,003501
	280	22,20	1290	75,79	80,31	0,002840	0,003699
	400	24,91	1600	85,05	94,12	0,003612	0,003364
					$K_{ср}$	0,003525	0,003594

* Числа, которые не входят в вычисления $K_{ср}$.

азот со скоростью 0,25 л/час. Колба нагревалась на металлической бане, температура которой поддерживалась автоматически при помощи контактного термометра и реле. Колебания температуры были ±1°, внутри колбы они не превышали 0,5°. Колба с загруженным в нее диэтилолтерефталатом опускалась в баню, предварительно нагретую до заданной температуры,

Таблица 2

№ опыта	Температура реакции в °C	Катализатор	$K_{ср}$ по ацетильному числу
1	242	—	0,001108
2		—	0,001196
1	242	$LiOH \cdot H_2O$	0,002894
2		$LiOH \cdot H_2O$	0,002860
1	242	$LiOH \cdot H_2O$ и Al_2O_3	0,003633
2		$LiOH \cdot H_2O$ и Al_2O_3	0,003594
1	251	—	0,002128
2		—	0,002120
1	264	—	0,004353
2		—	0,004334
1	275	—	0,008476
2		—	0,008965
1	275	$LiOH \cdot H_2O$ и Al_2O_3	0,027420
2		$LiOH \cdot H_2O$ и Al_2O_3	0,025020
1	285	—	0,015080
2		—	0,015530

причем эфир быстро расплавлялся и включалась мешалка. За начало реакции принималось время погружения колбы в баню, так как было замечено, что при этом реакция начинается немедленно.

Во всех опытах в колбу загружалось 120 г диэтилолтерефталата, имевшего т. пл. 112°, и, если нужно, добавлялся катализатор. Через опреде-

ленные промежутки времени отмечалось количество выделившегося этиленгликоля и одновременно стеклянной палочкой отбиралась проба поликонденсата. Количество отгоняющегося этиленгликоля измерялось в миллиметрах и затем пересчитывалось в граммы, причем вводилась поправка на количество этиленгликоля, которое могло бы выделиться из взятой пробы в дальнейшем. Пробы содержали значительное количество этиленгликоля, уже выделившегося, но не успевшего еще удалиться из реакционной массы, поэтому они высушивались до постоянного веса при 110° в вакууме, в аппарате Абдергальдена; после этого в пробах определялось содержание гидроксильных групп и у более высокомолекулярных образцов — удельная вязкость.

Таблица 3

Интервал температур в °C	Энергия активации в *кал/мол*
251—242	34280
264—251	33720
275—264	35630
285—275	38280
264—242	32360
285—242	35110
275—251	34180
285—251	35210
275—242	34210
285—264	36690

Среднее 34980±3000

Определение гидроксильных групп производилось ацетилированием, по способу Верлея и Болзинга, видоизмененному Киселевым [16], специально для исследования высокомолекулярных соединений. Навеска вещества 0,2—0,8 *г* нагревалась с 2—4 *мл* смеси 1 вес. части уксусного ангидрида и 3 частей пиридина в колбе с обратным холодильником $1^1/_2$ часа. Навески полиэфира с молекулярным весом более 1500 нагревались не менее 3,5 часа, иначе ацетилирование не доходило до конца. После охлаждения в колбу добавлялось 5 *мл* воды и содержимое ее титровалось 0,2 *N* раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина. Параллельно ставился контрольный опыт.

Значения молекулярного веса вычислялись по уравнению

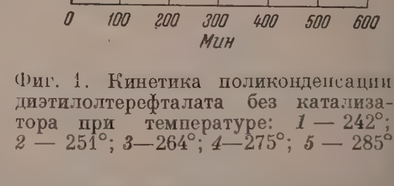
$$M = \frac{10\,000 \cdot a}{б},$$

где a — навеска полиэфира в граммах; $б$ — количество израсходованной на титрование 0,2 *N* щелочи в миллилитрах.

По количеству выделившегося этиленгликоля и по ацетильным числам высчитывалась степень завершенности реакции; для этого применялись уравнения (1) и (2)

$$P = \frac{A}{29{,}29}, \qquad (1)$$

где A — количество этиленгликоля в граммах, выделившееся к моменту взятия пробы; 29,29—теоретически вычисленное количество этиленгликоля, которое должно выделиться при полной завершенности реакции из 120 *г* диэтилолтерефталата



Фиг. 1. Кинетика поликонденсации диэтилолтерефталата без катализатора при температуре: *1* — 242°; *2* — 251°; *3*—264°; *4*—275°; *5* — 285°

$$P = \frac{39{,}37 - \frac{10000}{M}}{39{,}37}, \qquad (2)$$

где 39,37 — ацетильное число диэтилолтерефталата, выраженное в миллилитрах 0,2 N щелочи на 1 $г$; M — молекулярный вес пробы, определенный по гидроксильным группам.

Константы скорости реакции вычислялись по уравнению для реакций второго порядка [17]

$$K = \frac{P}{(1 - P)\, c_0 t},$$

где c_0 — начальная концентрация активных групп, выраженная в миллимолях на 1 $г$. В нашем случае

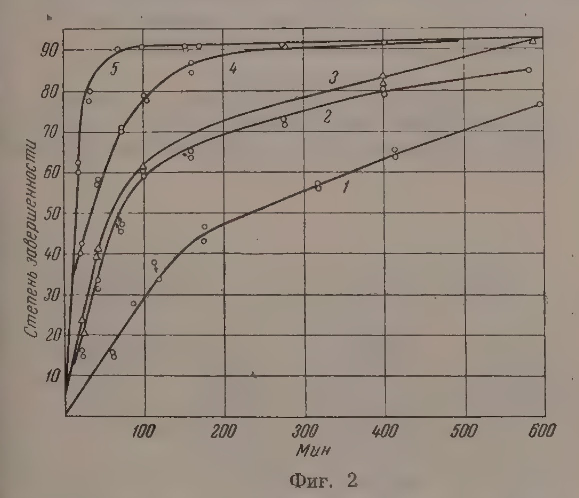
$$c_0 = \frac{1000}{254} = 3{,}937 \, ммол / г,$$

P — степень завершенности реакции к моменту взятия пробы; t — время от начала реакции в минутах.

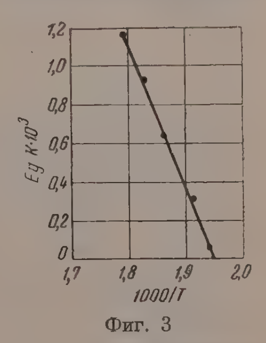
Энергия активации вычислялась по уравнению Аррениуса [18]

$$A = 4{,}57 \frac{\lg \frac{K_1}{K_2}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}.$$

Мы изучали кинетику процесса при температуре 242, 251, 264, 275 и 285° без катализатора, при 242 и 275°— в присутствии катализатора, состоящего из 0,2 вес. % гидроокиси лития и 0,1 вес.% окиси алюминия, а также при 242° в присутствии одной гидроокиси лития в количестве 0,2%. Все опыты дублировались, при этом совпадение результатов было вполне удовлетворительным.



Фиг. 2



Фиг. 3

Фиг. 2. Кинетика поликонденсации диэтилолтерефталата в присутствии катализаторов: 1—242° без катализатора; 2 — 242°, катализатор $LiOH \cdot H_2O$; 3 —242°, катализатор $LiOH \cdot H_2O$ и Al_2O_3; 4—275° без катализатора; 5 — 275°, катализатор $LiOH \cdot H_2O$ и Al_2O_3

Фиг. 3. Зависимость константы скорости полиэтерификации от температуры

Для примера в табл. 1 приведены результаты исследования кинетики полиэтерификации при температуре 242° в присутствии алюмината лития. В остальных опытах получены аналогичные результаты; они сведены в табл. 2 и изображены на фиг. 1 и 2.

По константам скорости была вычислена энергия активации, ее значения для различных интервалов температур см. в табл. 3.

На фиг. 3 изображено изменение константы скорости реакции в зависимости от температуры; оно согласуется с уравнением Аррениуса.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Во всех опытах и особенно в проведенных при высоких температурах степень завершенности реакции, вычисленная по выделившемуся этиленгликолю, значительно ниже степени завершенности реакции, вычисленной на основании определения гидроксильных групп. Это объясняется тем, что не весь выделившийся по реакции этиленгликоль попадает в приемник; часть его остается в жидкой и паровой фазах в колбе, часть улетучивается при взятии проб и некоторая часть уносится азотом. Совершенно очевидно, что с увеличением температуры реакции эти потери этиленгликоля увеличиваются. Таким образом, более правильной характеристикой кинетики реакции являются константы, скорости, вычисленные по гидроксильным группам, а не по выделившемуся этиленгликолю. Поэтому в опытах, проведенных при 264, 275 и 285°, константы скорости были вычислены только по гидроксильным группам. Все константы скорости реакции, вычисленные по гидроксильным группам, имеют в каждом отдельном опыте небольшие отклонения, но средние их величины хорошо совпадают. С повышением температуры реакции константы скорости равномерно повышаются.

При высоких температурах (275 и 285°) поликонденсация довольно скоро достигает равновесного состояния, как это видно из фиг. 1, при степени завершенности реакции 90—91%. Дальнейшее нагревание практически не приводит к увеличению молекулярного веса. Катализаторы ускоряют поликонденсацию в 2—3 раза, особенно хороший результат дает применение алюмината лития, получаемого из гидроокиси лития и окиси алюминия.

Хорошее совпадение величин энергии активации, вычисленных для различных интервалов температур, позволяет сделать вывод о том, что полиэтерификация диэтилолтерефталата подчиняется уравнению второго порядка.

ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика полиэтерификации диэтилолтерефталата в интервале температур 240—285° под атмосферным давлением и определены константы скорости реакции.
2. Вычислена энергия активации, оказавшаяся равной 35 000 *кал/мол*.
3. Установлено, что полиэтерификация диэтилолтерефталата без катализатора подчиняется закономерностям реакции второго порядка.
4. Отмечено, что при температуре 275° после 6—7-часового нагревания и при 285° после 3-часового нагревания устанавливается равновесие и дальнейшее нагревание, молекулярный вес полиэфира практически не изменяет.
5. Изучена кинетика полиэтерификации диэтилолтерефталата в присутствии катализаторов: гидрата окиси лития и алюмината лития. Катализаторы ускоряют реакцию в 2—3 раза.
6. Установлено, что в присутствии катализаторов поликонденсация также подчиняется закономерностям реакции второго порядка.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
12.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Меншуткин, ЖРФХО **11**, 345 (1879); **12**, 82 (1880); **14**, 114 (1882).
2. М. Д. Тиличеев, ЖРХО 57, 143 (1925).
3. H. Dostal, R. Raff, Monatsh. 68, 188 (1936).
4. Б. В. Максоров, сб. «Вопросы изоляции в электротехнике», Госхимиздат, М.—Л., 1930, стр. 128.

5. С. С. Альтман и В. В. Кедринский, сб. «Материалы по крекингу и химической переработке его продуктов», вып. 3, 1936, стр. 364.
6. А. И. Коган, ЖПХ 9, 1070 (1936).
7. Е. Е. Школьман, ЖПХ 25, 70 (1952).
8. P. Flory, J. Am. Chem. Soc. 61, 3334 (1939).
9. W. O. Baker, C. S. Fuller, J. H. Heiss, J. Am. Chem. Soc. 63, 2142 (1941).
10. S. Basy, Science a. Culture, 14, 120 (1948); C. A. 2166 (1949).
11. S. Basy, Science a. Culture 14, 157 (1948); C. A. 2941 (1949).
12. M. Davies, Research (Lond.) 2, 544 (1949).
13. С. Р. Рафиков и В. В. Коршак, ДАН 64, 211 (1949).
14. В. В. Коршак и С. В. Виноградова, ДАН 77, 277 (1951); ЖОХ 22, 1176 (1952).
15. В. В. Коршак и С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 537.
16. В. С. Киселев, Руководство к практическим занятиям по технологии пленкообразующих веществ, Госхимиздат, М.—Л., 1948, стр. 48.
17. А. И. Бродский, Физическая химия, Госхимиздат, М.—Л., 1948, стр. 848.
18. А. В. Раковский, Введение в физическую химию, ОНТИ, М., 1938, стр. 593.

———

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 4

Г. С. КОЛЕСНИКОВ, В. В. КОРШАК и А. П. СУПРУН

СИНТЕЗ ПОЛИАРИЛЕНАЛКИЛОВ

СООБЩЕНИЕ 4. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ТЕЧЕНИЕ СОВМЕСТНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ БЕНЗОЛА И ХЛОРБЕНЗОЛА С ДИХЛОРЭТАНОМ

Изучение реакций совместной поликонденсации привлекает в последнее время внимание многих ученых, причем основным направлением исследований является синтез смешанных полиамидов и полиэфиров. Укажем например, на работы одного из авторов настоящей статьи, выполненные совместно с Фрунзе [1, 2], работы Эванса с сотрудниками [3], Изарда [4], Эдгара с сотрудниками [5, 6] и др. До настоящего времени изучалось главным образом влияние состава смеси исходных веществ на свойства образующегося продукта поликонденсации, и принималось, что составы сополимера и исходной смеси веществ (по содержанию фрагментов, не изменяющихся в ходе реакции) идентичны. Такое допущение является правильным только в случае наличия поликонденсационного равновесия, а при отсутствии последнего — только в случае равной реакционной способности исходных веществ, принадлежащих к одному типу соединений.

В случае отсутствия поликонденсационного равновесия и при различной реакционной способности исходных веществ будет иметь место неравномерное исчерпывание последних по мере течения процесса, как это наблюдается при сополимеризации винильных соединений. Это, в свою очередь, будет приводить к образованию сополимеров, состав которых будет изменяться в ходе процесса поликонденсации. Насколько нам известно, до сих пор не проводилось исследований процесса совместной поликонденсации с целью выяснения изменения состава образующегося сополимера в ходе реакции поликонденсации, и нам казалось желательной постановка исследования в этом направлении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом для исследования закономерностей совместной поликонденсации нами была выбрана система «1,2-дихлорэтан-бензол-хлорбензол» как система, дающая сополимер, содержащий галоид, легко определяемый аналитическим путем; катализатором реакции являлся хлористый алюминий. Для этой системы были изучены основные закономерности процесса; предметом настоящего сообщения является изучение влияния температуры реакции на течение процесса поликонденсации.

Поликонденсацию 1,2-дихлорэтана с ароматическими углеводородами проводили в колбе, снабженной мешалкой с затвором, обратным холодильником, приспособлением для введения катализатора и прибором для отбора проб, позволяющим засасывать определенный объем реакционной смеси из колбы и быстро сливать его в колбу с разбавленной соляной кислотой. Реакционную колбу помещали в ультратермостат, в котором поддерживалась постоянная температура с отклонениями $\pm 0{,}02°$, загружали в колбу дихлорэтан и ароматические углеводороды и после достижения

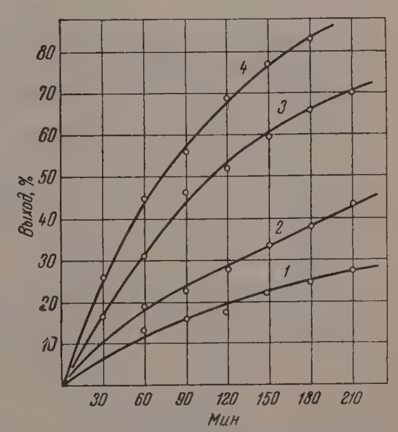
нужной температуры быстро вводили отвешенное количество катализатора.

Реакцию поликонденсации проводили 3,5 часа и в ходе реакции через каждые 30 мин. отбирали пробы реакционной смеси объемом в 22,5 *мл*. Пробы выливали в разбавленную соляную кислоту, прерывая этим реакцию, а затем добавляли бензол, смесь промывали 5 раз дистиллированной водой и сушили хлористым кальцием. Обезвоженный бензольный раствор сливали, экстрагировали хлористый кальций сухим бензолом, экстракт добавляли к обезвоженному бензольному раствору, фильтровали и отгоняли бензол, хлорбензол и дихлорэтан. Из остатка кипящим спиртом экстрагировали низкомолекулярные продукты поликонденсации, а нерастворившуюся часть нагревали на кипящей водяной бане сначала под вакуумом, создаваемым водоструйным насосом (15—20 *мм*, 0,5 часа), а затем при остаточном давлении 3—4 *мм* (1 час). Выделенный таким образом сополимер взвешивали, определяли его молекулярный вес вискозиметрическим методом и содержание в нем галоида.

Попытки криоскопического определения молекулярных весов полученных сополимеров были безуспешными, так как во всех случаях величины молекулярных весов, найденные криоскопическим методом в бензоле, колебались в пределах 600—800, в то время как молекулярные веса, найденные вискозиметрическим методом, отличались друг от друга в несколько раз. По содержанию галоида определяли среднестатистическую величину молекулярного веса основного звена сополимера и вычисляли коэффициент полимеризации.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Для выяснения влияния температуры на течение процесса поликонденсации системы «дихлорэтан — бензол — хлорбензол» нами были проведены опыты при 60, 65, 70 и 75°, в которых все остальные условия были постоянными, а именно: молярное соотношение «бензол : хлорбензол» было равно 1 : 1, соотношение «смесь ароматических углеводородов : дихлорэтан» составляло 1,5 : 1 и концентрация хлористого алюминия была равна 3 мол.% от суммы ароматических углеводородов. Результаты этих опытов представлены в табл. 1—4 и на фиг. 1—3.



Фиг.1. Зависимость выхода сополимера (A) от продолжительности реакции (t) при температуре: 1—60°; 2—65°; 3—70°; 4—75°

Из табл. 1—4 и фиг. 1 видно, что с повышением температуры скорость реакции поликонденсации дихлорэтана со смесью бензола и хлорбензола возрастает. Следует отметить, что повышение температуры реакции до 70 и 75° приводит к тому, что реакция протекает бурно и на поздних стадиях процесса сопровождается образованием сетчатой структуры. При 70° трехмер образуется через 270 мин., а при 75° — через 210 мин. от начала реакции. Представленная на фиг. 1 зависимость выхода сополимера (A) от времени (t) для разных температур (T) при прочих равных условиях характеризуется семейством выпуклых кривых, которые, как показали наши исследования, хорошо аппроксимируются соотношением типа

$$A = \beta t^{\mu}$$

или

$$\lg A = \lg \beta + \mu \lg t.$$

Таблица 1

Совместная поликонденсация дихлорэтана с бензолом и хлорбензолом при 60°

Продолжительность реакции в мин.	Выход сополимера в % от теорет.	Содержание хлора в сополимере в % (среднее)	n/m	Величина осново-моля (среднестатистическая)	Молекулярный вес сополимера	Коэффициент полимеризации
60	13,5	1,83	17,3	105,9	1310	12,4
90	16,4	2,05	15,3	106,2	1570	14,8
120	17,9	2,35	13,2	106,4	2080	19,5
150	22,9	2,98	10,1	107,1	1880	17,5
180	25,1	2,70	11,3	106,8	2000	18,7
210	28,3	3,03	9,9	107,2	2140	20,0

Таблица 2

Совместная поликонденсация дихлорэтана с бензолом и хлорбензолом при 65°

Продолжительность реакции в мин.	Выход сополимера в % от теорет.	Содержание хлора в сополимере в % (среднее)	n/m	Величина осново-моля сополимера (среднестатистическая)	Молекулярный вес сополимера	Коэффициент полимеризации
30	10,4	2,06	15,2	106,1	1950	18,4
60	18,8	2,21	14,1	106,3	2200	20,7
90	22,6	2,31	13,4	106,5	2380	22,3
120	27,9	2,66	11,5	106,8	2440	22,8
150	33,9	3,12	9,6	107,2	2550	23,8
180	38,7	3,43	8,6	107,6	2630	24,4
210	44,4	3,49	8,4	107,7	2840	26,6

Таблица 3

Совместная поликонденсация дихлорэтана с бензолом и хлорбензолом при 70°

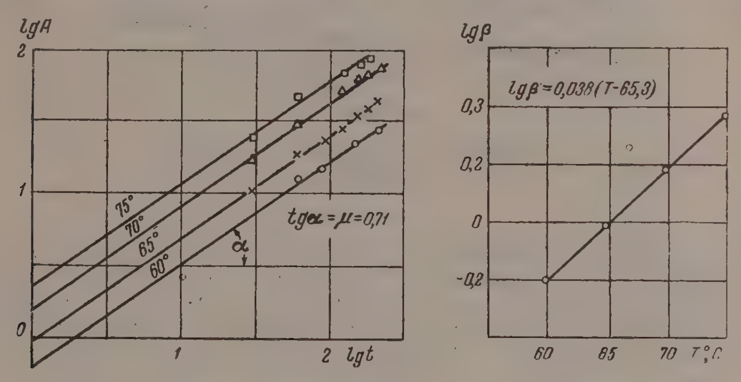
Продолжительность реакции в мин	Выход сополимера в % от теорет.	Содержание хлора в сополимере в % (среднее)	n/m	Величина осново-моля сополимера (среднестатистическая)	Молекулярный вес сополимера	Коэффициент полимеризации
30	16,4	1,77	17,9	105,8	2080	19,6
60	30,9	2,00	15,7	106,1	2150	20,2
90	46,3	2,48	12,4	106,6	2380	22,3
120	51,9	3,30	9,0	107,4	2700	25,5
150	59,4	4,55	6,2	108,8	3140	28,9
180	65,8	5,55	4,8	109,9	3590	32,7
210	69,4	7,17	3,4	111,8	4610	36,5

Таблица 4

Совместная поликонденсация дихлорэтана с бензолом и хлорбензолом при 75°

Продолжительность реакции в мин.	Выход сополимера в % от теорет.	Содержание хлора в полимере в % (среднее)	n/m	Величина осново-моля сополимера (среднестатистическая)	Молекулярный вес сополимера	Коэффициент полимеризации
30	25,8	2,24	13,9	106,3	2160	20,3
60	44,7	2,35	13,2	106,4	2470	23,2
90	55,8	2,89	10,5	107,0	3090	28,9
120	68,1	4,58	6,1	108,8	3990	36,7
150	76,4	5,20	5,2	109,5	5560	50,7
180	82,3	5,36	5,0	109,7	20400	185,5

В этом выражении величина β описывает выход сополимера за 1 мин., а величина μ передает темп затухания функции $A = f_T(t)$ с ростом t. Графическая обработка экспериментальных данных, приведенных в табл. 1—4, представленная на фиг. 2, показала, что величина $\lg\beta$ (отрезок, отсекаемый по оси координат) закономерно изменяется с повышением температуры, в то время как значение μ от температуры практически не зависит



Фиг. 2. Графики для нахождения $A=f(t, T)$ в явном виде

и равно 0,71. С учетом этого найденную зависимость $A = f(t, T)$ для исследованного интервала условий удалось приближенно описать соотношением

$$A = 10^{0,038(T-65,3)} \cdot t^{0,71}.$$

В табл. 5 приведены экспериментально найденные и вычисленные по этому уравнению значения выхода сополимера (A).

Из табл. 5 видно, что экспериментально найденные и вычисленные величины хорошо совпадают. Наибольшее расхождение между ними наблюдается при температуре 75° для продолжительности реакции, превышающей 120 мин. Аналогичные уравнения могут быт выведены и для других соотношений компонентов реакционной смеси.

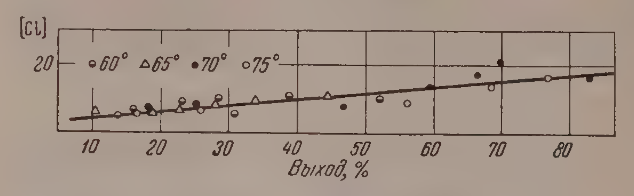
Как видно из табл. 1—4, с увеличением продолжительности реакции поликонденсации при всех изученных температурах содержание хлора в сополимере возрастает. Это объясняется тем, что бензол, находящийся

Таблица 5

Сравнение найденных и вычисленных значений выходов сополимера (A)

Температура реакции в °С	Продолжительность реакции в мин.	Выход сополимера (A) в %		Температура реакции в °С	Продолжительность реакции в мин.	Выход сополимера (A) в %	
		найденный	вычисленный			найденный	вычисленный
60	60	13,5	12	70	30	16,4	18
	90	16,4	15		60	30,9	29
	120	17,9	19		120	51,9	48
	150	22,9	22		180	65,8	59
	210	28,3	28		210	69,4	68
65	30	10,4	11	75	30	25,8	26
	60	18,8	18		60	44,7	43
	90	22,6	24		120	68,1	70
	120	27,9	29		150	76,4	82
	150	33,9	34		180	82,3	90
	180	38,7	39				
	210	44,4	43				

в реакционной смеси, обладает большей активностью при реакции с дихлорэтаном, чем хлорбензол, и поэтому скорее исчерпывается из реакционной смеси; вследствие этого реакционная смесь обогащается хлор-



Фиг. 3. Изменение содержания фрагментов — $C_6H_3ClCH_2CH_2$—(Cl) в сополимере в зависимости от выхода

бензолом. Понижение концентрации бензола в еще не прореагировавшей части реакционной смеси приводит, естественно, к тому, что в сополимере увеличивается доля фрагментов, содержащих хлор. На основании результатов определения содержания хлора в сополимере можно найти соотношение в нем фрагментов — $C_6H_4CH_2CH_2$ — и — $C_6H_3ClCH_2CH_2$— по формуле

$$n / m = \frac{34{,}05}{\%\mathrm{Cl}} - 1{,}331,$$

где n — содержание в сополимере фрагментов — $C_6H_4CH_2CH_2$—; m — содержание в сополимере фрагментов — $C_6H_3ClCH_2CH_2$—.

Отношение n/m показывает, какое количество остатков бензола приходится на один остаток хлорбензола в цепи сополимера.

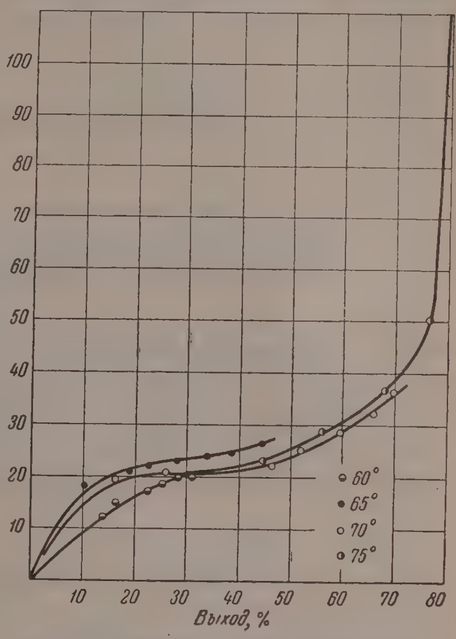
Если бы относительные активности бензола и хлорбензола при взаимодействии с дихлорэтаном были бы одинаковы, то величина n/m была бы равна соотношению бензола и хлорбензола в исходной смеси и не изменялась бы на всем протяжении процесса поликонденсации. Однако из табл. 1—4 видно, что значение n/m с увеличением продолжительности реакции уменьшается. Даже в начальной стадии реакции, когда изменение состава реакционной смеси менее всего сказывается на составе сополимера, значение n/m не равно соотношению бензола и хлорбензола в исходной смеси, что также указывает на различные относительные активности бензола и хлорбензола при реакции с дихлорэтаном.

Фиг. 4. Изменение коэффициента полимеризации (p) сополимера в зависимости от продолжительности реакции: *1*—60°; *2*—65°; *3*—70°; *4*—75°

На фиг. 3 представлено изменение содержания фрагментов — $C_6H_3ClCH_2CH_2$ — в сополимере; в зависимости от выхода сополимера видно, что содержание хлорфениленэтильных остатков возрастает пропорционально степени превращения исходных углеводородов в высокомолекулярные соединения и, по-видимому, мало зависит от температуры реакции; иными словами, относительная

активность исходных мономеров при поликонденсации мало изменяется в зависимости от температуры в исследованном интервале.

Повышение температуры реакции приводит не только к увеличению выхода сополимера, но также и к повышению коэффициента полимеризации сополимера (фиг. 4). Поскольку содержание хлора в сополимере не является величиной постоянной, то и величина осново-моля также является величиной изменяющейся; ввиду этого коэффициент полимеризации представляет собой более характерную величину, чем молекулярный вес. Из табл. 1—4 и фиг. 5 видно, что до тех пор, пока выход сополимера не достигнет 50%, коэффициент полимеризации близок к 20—25 и с повышением выхода (до 50%) коэффициент полимеризации возрастает незначительно; по-видимому, в этот период молекулы сополимера образуются в основном за счет взаимодействия растущих полимерных молекул с молекулами исходных веществ. По мере исчерпывания последних рост молекул сополимера происходит также и за счет того, что уже образовавшиеся молекулы сополимера участвуют в реакции поликонденсации в качестве ароматического компонента, в результате чего при небольшом изменении выхода значительно возрастает коэффициент полимеризации. При 75° увеличение выхода с 70 до 80% влечет за собой повышение коэффициента полимеризации почти в 5 раз.



Фиг. 5. Изменение коэффициента полимеризации сополимера в зависимости от выхода

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние температуры реакции на течение совместной поликонденсации 1,2-дихлорэтана с бензолом и хлорбензолом в присутствии хлористого алюминия.

2. Показано, что с увеличением продолжительности реакции содержание хлора в сополимере повышается, что указывает на различную относительную активность бензола и хлорбензола при взаимодействии с дихлорэтаном.

3. Предложено уравнение, связывающее выход сополимера с температурой и продолжительностью реакции при данном соотношении компонентов реакционной смеси.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
1.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак и Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 163; 1955, 558; 1955, 372; 1955, 551; 1955, 561; 1955, 934; 1956, 98.
2. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе и Т. А. Дикарева, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 103.
3. R. D. Evans, H. R. Mighton, P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 72, 2018 (1950).
4. E. F. Izasd. J. Pol. Sci. 8, 503 (1952).
5. O. B. Edgar, E. Ellery, J. Chem. Soc. 1952, 2633.
6. O. B. Edgar, J. Chem. Soc. 1952, 2638.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 4

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Л. Х. ФРЕЙДЛИН, М. Ф. АБИДОВА и А. С. СУЛТАНОВ

МЕХАНИЗМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ АЛЛИЛОВОГО СПИРТА НА ЦИНКОВОМ И ЦИНК-МЕДНОМ КАТАЛИЗАТОРАХ

Недавно нами было установлено, что металлический цинк обладает высокой каталитической активностью в реакциях восстановления альдегидов и кетонов водородом при атмосферном давлении и температурах 50 — 150°. Наоборот, двойная C=C-связь (гексен, циклогексен) в этих условиях не гидрируется. Исследуя восстановление аллилового спирта на этом катализаторе, мы неожиданно нашли, что уже при 75° он начинает превращаться в пропиловый спирт. При повышении температуры одновременно со спиртом образуется пропионовый альдегид. Последнее обстоятельство привело нас к мысли, что, возможно, и в данном процессе водород не присоединяется по месту — C = C — связи и восстановление протекает по механизму:

$$CH_2 = CH - CH_2OH \xrightarrow[Zn]{} CH_3 - CH_2 - C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix}. \qquad (I)$$

$$CH_3 - CH_2 - C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix} \xrightarrow[Zn]{+H_2} CH_3-CH_2-CH_2OH. \qquad (II)$$

Для проверки этого предположения была проведена серия опытов, в которых могла протекать только реакция изомеризации (I). С этой целью аллиловый спирт пропускался над катализатором в струе сухого азота. Как и ожидалось, в отсутствие водорода из аллилового спирта образовался пропионовый альдегид.

Представлялось интересным выяснить, как поведет себя катализатор, содержащий кроме цинка также и медь, в присутствии которой концевая C=C-связь обычно легко гидрируется. Оказалось, что в присутствии катализатора, состоящего на $^2/_3$ из меди и только на $^1/_3$ из цинка, восстановление аллилового спирта протекает по аналогичному механизму.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цинковый катализатор готовился выщелачиванием стружек сплава Al — Zn (1 : 1, вес.) 3%-ным водным раствором гидроокиси натрия при 100° до удаления приблизительно 90% алюминия, считая по объему выделившегося водорода. Цинк-медный катализатор получался аналогичным путем из сплава Al — Zn — Cu (50 : 17 : 33, вес.). Выщелоченный катализатор промывался до нейтральной реакции на фенолфталеин и влажным загружался в стеклянную реакционную трубку, вертикально вставленную в электропечь. Температура регулировалась с точностью $\pm 1-2°$ и измерялась при помощи термопары, конец которой находился в слое катализатора.

Аллиловый спирт с т. кип. 95,2° (740 *мм*) и n_D^{20} 1,4115 пропускался над катализатором с равномерной скоростью при помощи дозера с часовым механизмом [1]. В каждом 40-минутном опыте над 125 *мл* катализатора (длина слоя 14—16 *см*) пропускалось 8,5 *г* аллилового спирта. Катализат анализировался на содержание альдегидной группы оксимным методом и группы C = C — по расходу водорода на гидрирование взятой навески в присутствии скелетного никелевого катализатора при 20° в 96%-ном этиловом спирте. Специальными опытами было установлено, что

пропионовый альдегид в этих условиях практически не гидрируется. По карбонильному числу рассчитывалось количество образовавшегося пропионового альдегида, по водородному — непрореагировавший аллиловый спирт и по разности — количество образовавшегося пропилового спирта. Выделенный фракционированием пропионовый альдегид имел т. кип. 49° (736 *мм*); n_D^{16} 1,3658; 2,4-динитрофенилгидразон плавился при 154° (из этилового спирта). После отгонки альдегида остаток с т. кип. 90—97° был обработан бромом в бензольном растворе при охлаждении. Перегонкой из смеси был выделен н. пропиловый спирт с т. кип. 95—97° и n_D^{20} 1,3840.

Реакция протекает гладко, побочные процессы отсутствуют. Это подтверждается результатами разгонки, а также тем, что степень превращения* спирта, считая на прореагировавший, близка к теоретической. Результаты опытов, проведенных в струе

Таблица 1

Температура в °С	Определено в вес. %		Определено в вес. %	
	пропионовый альдегид	аллиловый спирт	пропионовый альдегид	аллиловый спирт
	Цинковый катализатор		Цинк-медный катализатор	
75	0,6	92,0	4,4	90,0
87	13,7	78,5	28,3	66,0
100	21,0	71,6	62,3	29,4
125	30,6	63,5	75,4	16,5
150	56,5	38,8		
175	63,5	31,8		

азота, даны в табл. 1, из которой видно, что с повышением температуры степень изомеризации аллилового спирта в пропионовый альдегид возрастает и при 175° достигает 63,5%. Еще более активен в этой реакции цинк-медный катализатор, в присутствии которого выход пропионового альдегида уже при 125° составляет 75,4%. По данным Поля [2], на скелетном никелевом катализаторе аллиловый спирт изомеризуется при 92—95°. Результаты опытов по восстановлению аллилового спирта даны в табл. 2. Во всех опытах брался 5-кратный избыток водорода. Из сопоставления дан-

Таблица 2

Температура в °С	Определено в вес. %		Степень превращения в пропиловый спирт в %	Определено в вес. %		Степень превращения в пропиловый спирт в %
	пропионовый альдегид	аллиловый спирт		пропионовый альдегид	аллиловый спирт	
	Цинковый катализатор			Цинк-медный катализатор		
75	0	87,0	4,6	0	89,5	6,9
87	1,2	78,8	13,8	0	86,0	10,5
100	2,4	73,0	19,5	28,2	22,3	46,0
125	16,4	44,7	34,5	14,1	16,5	65,6
150	22,4	18,7	55,0	5,9	4,7	84,0
175	22,4	17,7	56,3			

ных табл. 1 и 2 видно, что обе реакции — изомеризация в альдегид и восстановление последнего в спирт — протекают в одном и том же интервале температур. В опытах при 75° альдегид не обнаружен, но количество аллилового спирта, превращенного в пропиловый спирт, составляет 4,6%. По-видимому, при этой температуре реакция изомеризации [1] еще только начинается и образовавшийся в небольшом количестве альдегид восстанавливается в пропиловый спирт. Наоборот, в интервале температур 87—175° реакция изомеризации явно опережает реакцию восстановления и, несмотря на наличие избытка водорода, часть альдегида не успевает прогидрироваться. Сравнение данных, приведенных в табл. 2, показывает, что в реакции восстановления образующегося пропионового альдегида цинк-медный катализатор также более активен, чем цинковый.

* В таблицах дана на пропущенный

ВЫВОДЫ

1. Установлена высокая активность цинкового и цинк-медного катализаторов в реакции восстановления аллилового спирта в пропиловый при температурах 75—150° и атмосферном давлении водорода.

2. Найдено, что реакция протекает через промежуточную стадию изомеризации аллилового спирта в пропионовый альдегид. Показано, что стадия изомеризации опережает стадию восстановления.

3. В обеих реакциях цинк-медный катализатор активнее цинкового.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
28.X.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Левит и Л. Х. Фрейдлин, Зав. лаб. 2, 244 (1950).
2. R. Paul C. r. 208, 1319 (1939).

Б. А. КРЕНЦЕЛЬ, А. В. ТОПЧИЕВ и Л. Г. СИДОРОВА

ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ТЕХНИЧЕСКОГО ПРОПИЛЕНА С ТРИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЕМ И ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫМ ТИТАНОМ

В последнее время в периодической литературе появился ряд сообщений о новом высокополимерном материале — стереорегулярном полипропилене, синтезируемом полимеризацией пропилена в присутствии комплексного металлоорганического катализатора $Al(C_2H_5)_3+TiCl_4$. Вместо $TiCl_4$ успешно может применяться $TiCl_3$, который способствует повышению содержания кристаллической части в готовом полимере. С другой стороны, существенный интерес представляет использование как компонента катализатора вместо весьма пирофорного триэтилалюминия более высокомолекулярных и менее огнеопасных алюминийалкилов.

В связи с этим была изучена возможность полимеризации пропилена в полипропилен в присутствии $Al(i\text{-}C_4H_9)_3 + TiCl_4$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Триизобутилалюминий получался прямым синтезом из изобутилена, металлического алюминия и водорода в Институте элементоорганических соединений (Захаркин с сотрудниками). Используемый как компонент катализатора продукт представлял собой подвижную бесцветную жидкость с т. кип. 55—56° (0,5 *мм*) и d_4^{20}0,6; он содержал по анализу 100% $Al(i\text{-}C_4H_9)_3$. Исходный пропилен получался с пиролизного завода и содержал по анализу: 88,1% C_3H_6; 8,2% C_3H_8 и 3,7% C_2H_4. Полимеризация проводилась на установке, описанной нами ранее и предусматривающей соответствующую очистку исходного пропилена и азота, применяемого в качестве инертного газа. Растворителем, в среде которого проводилась полимеризация пропилена, служил н. пентан.

Приведены результаты наиболее характерных по своим показателям опытов.

О п ы т 25 (без давления). Объем растворителя — 300 *мл* (186 *г*), концентрация катализатора в растворителе 5% (5,68 *г* триизобутилалюминия и 3,62 *г* четыреххлористого титана), молярное отношение $Al(i\text{-}C_4H_9)_3 : TiCl_4 = 1,5 : 1$, температура реакционной массы — 20°, скорость пропускания пропилена — 11 *л*/час; время реакции 3 часа. Конверсия пропилена составляла 33%. После разложения остатков катализатора абсолютным спиртом и последующей фильтрации и промывки образовавшегося полимера получено 18 *г* твердого продукта. Молекулярный вес продукта по приближенному расчету по характеристической вязкости его раствора в декалине при 150° оказался равным 32 800. Точка плавления полипропилена 154°

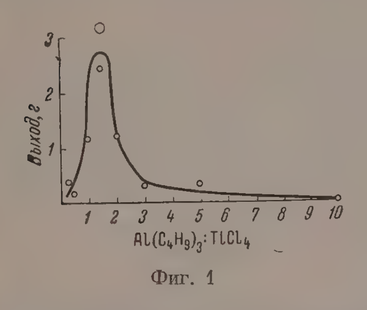
Найдено %: C 85,71; 85,85; H 14,18; 14,38
Вычислено %: C 85,71 H 14,29

В полученном образце было определено содержание кристаллической части*, ранее описанным комбинированным способом, основанным на рентгеноструктурном анализе и нахождении спектров поглощения в инфракрасной области. Содержание кристаллической части составляло ~96%.

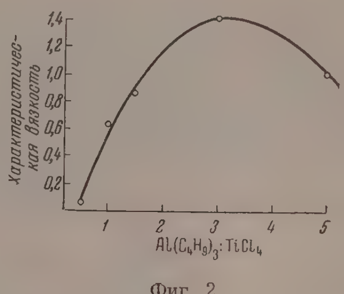
---

* Определение производилось в лаборатории М. В. Волькенштейна, которому приносим нашу благодарность.

Опыт 21 (в автоклаве под давлением 6—8 *атм*). Объем растворителя [бензин «Калоша» (260 *мл*)] 186 *г*, концентрация катализатора в растворе 2% (3,72 *г*). Молярное соотношение между $Al(i\text{-}C_4H_9)_3$ и $TiCl_4 = 1,5 : 1$. Температура опыта 80°, продолжительность реакции 1 час. Получено 18,4 *г* твердого полипропилена, имеющего молекулярный вес 26 400 и т. пл. 150°.



Фиг. 1

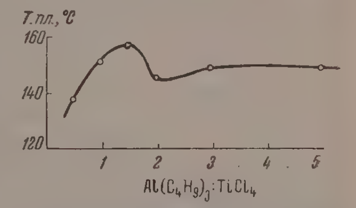


Фиг. 2

Фиг. 1. Влияние молярного соотношения $Al(i\text{-}C_4H_9)_3 : TiCl_4$ на выход полипропилена: 2% катализатора (к растворителю); растворитель н. пентан; температура 20°; 3 часа

Фиг. 2. Изменение характеристической вязкости полипропилена от молярного соотношения $Al(i\text{-}C_4H_9)_3 : TiCl_4$

При проведении опытов полимеризации пропилена на установке при атмосферном давлении было установлено, что на выход твердого полимера существенное влияние оказывает соотношение между компонентами катализатора. Как видно из графика, изображенного на фиг. 1, наибольшие выходы достигались при молярном отношении $Al(i\text{-}C_4H_9)_3 : TiCl_4 = 1,5 : 1$. Следует заметить, что, как уже сообщалось нами, при проведении синтеза полипропилена в присутствии $Al(C_2H_5)_3$, оптимальное соотношение между алкилалюминием и $TiCl_4$ значительно выше. Пока еще не представляется возможным высказать экспериментально подтвержденное объяснение этого факта, однако не исключена возможность, что в данном случае существенное влияние оказывает различная дисперсность алюминийалкилов с разной длиной углеводородного радикала.



Фиг. 3. Изменение температуры плавления полипропилена от молярного соотношения $Al(i\text{-}C_4H_9)_3 : TiCl_4$

Молярное соотношение между $Al(i\text{-}C_4H_9)_3$ и $TiCl_4$ влияет также на молекулярный вес и температуру плавления полимера, что иллюстрируется графиками, представленными на фиг. 2 и 3. Таким образом, соотношение между компонентами катализатора влияет на выход полимера и может служить одним из средств регулирования некоторых свойств твердого полипропилена. Высокая степень кристалличности полипропилена, синтезируемого из технического пропилена при помощи триизобутилалюминия, дает основание считать этот катализатор перспективным.

ВЫВОДЫ

1. Полимеризация пропилена в высококристаллический полипропилен успешно проходит в присутствии комплексного металлоорганического катализатора $Al(iC_4H_9)_3 + TiCl_4$, являющегося значительно менее огнеопасным, чем $Al(C_2H_5)_3 + TiCl_4$.

2. Молярное соотношение между компонентами катализатора влияет на выход и свойства полипропилена. Оптимальное молярное соотношение $Al(i\text{-}C_4H_9)_3 : TiCl_4$ приблизительно равно 1,5 : 1.

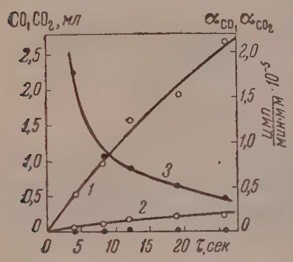
Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
28.X.1957

А. М. МАРКЕВИЧ, Р. И. МОШКИНА и Л. Ф. ФИЛИППОВА

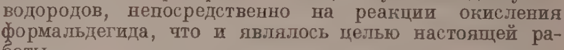
О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА ПРИ ОКИСЛЕНИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА

В ряде работ Налбандяна и Неймана с сотрудниками изучалась последовательность стадий окисления углеводородов и, в частности, пути образования двуокиси углерода. При окислении метана [1] и некоторых других углеводородов [2] было показано, что CO_2 лишь частично образуется путем окисления окиси углерода и что основное количество CO_2 образуется другим путем. Источником CO_2 являются, по-видимому, альдегиды, а в случае окисления метана — формальдегид. С другой стороны, известно, что при окислении формальдегида обычно, кроме основных продуктов реакции — воды и окиси углерода, образуется также CO_2. В связи с этим представлялось желательным, пользуясь методом меченых атомов, проверить выводы, полученные для углеводородов, непосредственно на реакции окисления формальдегида, что и являлось целью настоящей работы.



Накопление CO и CO_2 при окислении формальдегида. Исходная смесь — CH_2O : воздух = 1 : 9; температура 451°; 760 *мм*; *1* — накопление CO; *2* — накопление CO_2; *3* — удельная активность CO. Черные точки вблизи оси абсцисс обозначают удельную активность CO_2

Опыты проводились в струевых условиях при атмосферном давлении со смесью формальдегида с воздухом 1 : 9 [3]. Исследовалась кинетика только начальной стадии реакции (до 25% превращения исходного формальдегида). В исходную смесь вводилась постоянная добавка $C^{14}O$ в количестве 0,35 объемн. %, удельная


активность которой составляла $5{,}9 \cdot 10^5 \frac{имп}{мин.мМ}$, что

соответствовало $2{,}66 \frac{\mu Cu}{мМ}$. Реакционным сосудом служила стеклянная трубка диаметром 28 *мм*, длиной 200 *мм* ($V = 125$ *мл*), обработанная тетраборатом калия. Все опыты проведены при постоянной температуре — 451°. Продукты реакции анализировались на содержание CO, CO_2 [4] и CH_2O. Окись и двуокись углерода переводились в карбонат бария, активность которого измерялась на торцевом счетчике.

Результаты опытов представлены на фигуре, где соответствующие кривые изображают количество образовавшихся в реакции CO и CO_2, а также изменение удельной активности α_{CO} в зависимости от времени. Было установлено, что удельная активность CO_2 мала и составляет не более 3—5% по сравнению с удельной активностью CO. Данные для α_{CO_2} изображены на фигуре черными точками вблизи оси абсцисс. Балансовые расчеты полной активности показали сходимость с точностью до 6%.

Полученные результаты совершенно ясно говорят о том, что пути образования CO_2 при окислении формальдегида нельзя связывать с реакцией окисления CO, так как в противном случае точки для α_{CO_2} располагались бы выше кривой α_{CO} [5]. Тот факт, что удельная активность CO_2 составляет 3—5% от α_{CO}, мог бы быть объяснен либо частичным окислением CO до CO_2, либо, что более вероятно, ошибками измерений. Образование CO_2, возможно, связано с частичным гетерогенным окислением формальдегида. Таким образом, данные настоящей работы подтвердили правильность выводов о путях образования двуокиси углерода, сделанных при исследовании окисления метана.

ВЫВОДЫ

Исследовались пути образования двуокиси углерода при окислении формальдегида при 451°. Установлено, что не более 3—5% CO_2 может образовываться в результате окисления CO. Основная же масса CO_2—95—97% — образуется непосредственно из формальдегида.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
30.X.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. И. Мошкина, А. Б. Налбандян, М. Б. Нейман и Г. И. Феклисов, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 801.
2. М. Б. Нейман и А. Ф. Луковников, Сб., Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 140.
3. А. М. Маркевич и Л. Ф. Филиппова, ЖФХ (в печати).
4. Б. Брунс, Г. Браудеи Д. Циклис, Ж. анал. хим. 2, 294 (1947).
5. Сб. «Проблемы кинетики и катализа», т. 9, Изд. АН СССР, М., 1957.

М. Г. ВОРОНКОВ и Ю. И. СКОРИК

СИНТЕЗ ТРИАЛКИЛВАНАДАТОВ И ТРИАЛКИЛАНТИМОНИТОВ

В литературе имеются указания на то, что триалкилванадаты $OV(OR)_3$ [1,2] и триалкилантимониты $Sb(OR)_3$[3] могут быть получены взаимодействием V_2O_5 или соответственно Sb_2O_3 со спиртами по общей схеме:

$$M_2O_3 + 6ROH \rightleftarrows 2M(OR)_3 + 3H_2O,$$

где M = Sb,OV. Сделанные нами попытки воспроизвести эти данные оказались мало успешными. При кипячении V_2O_5 или Sb_2O_3 с этиловым или н. бутиловым спиртами в различных условиях, обеспечивающих удаление образующейся при реакции воды (водоотборная ловушка, патрон с безводным $CuSO_4$, связывание воды кремнеэтиловым эфиром т. п.), образование триалкилантимонитов совершенно не имело места, а выходы триалкилванадатов оказывались незначительными.

В дальнейшем триалкилванадаты и триалкилантимониты были нами легко и просто получены при реакции $VOCl_3$ или соответственно $SbCl_3$ со спиртами в присутствии аммиака по общей схеме:

$$MCl_3 + 3ROH + 3NH_3 \rightarrow M(OR)_3 + 3NH_4Cl \quad (M = Sb,\ OV).$$

Таким путем нами синтезировались с выходом до 80% этиловый и н. бутиловый ортоэфиры ванадиевой и сурьмянистой, а также фосфористой кислот.

Надо отметить, что при реакции $VOCl_3$ с этилатом натрия триэтилванадат не образуется [1]. Кроме того, предлагаемая методика в случае синтеза ортоэфиров кислот других элементов V группы из их галогенангидридов и спиртов более удобна, чем при применении в качестве связывающих HCl агентов алкоголятов натрия [1,4—6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реактивы. Хлорокись ванадия получена с выходом 74% кипячением безводного V_2O_5 с избытком хлористого тионила до прекращения выделения SO_2 [7] и очищена перегонкой; т. кип. 126° (758 *мм*). Треххлористая сурьма — продажный препарат, очищенный перегонкой в вакууме; т. кип. 111° (20 *мм*); т. пл. 73°. Этиловый спирт абсолютировался кипячением с кремнеэтиловым эфиром в присутствии этилата натрия, после чего перегонялся на колонке. н. Бутиловый спирт перегонялся на колонке над металлическим кальцием; их физические константы отвечали литературным данным [8].

Триэтилванадат. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой со ртутным затвором, капельной воронкой и газовводной и выводной трубками, помещалось 350 *мл* абсолютного этилового спирта. К нему при охлаждении снегом и перемешивании прикапывалось 86,7 *г* (0,5 *мол*) $VOCl_3$. Через полученный раствор пропускался при охлаждении и перемешивании ток аммиака из баллона, осушенного над твердым KOH, до прекращения разогревания реакционной смеси. После этого охлаждение прекращалось и пропускание аммиака продолжалось еще 50 мин. Выпавший осадок хлористого аммония отфильтровывался в атмосфере сухого аммиака и промывался абсолютным спиртом. От фильтрата отгонялся спирт, и остаток перегонялся в вакууме. Выход триэтилванадата с т. кип. 98—101° (16 *мм*) 55,6 *г*, или 55% от теорет. После вторичной перегонки он имел т. кип. 82,5° (5 *мм*); 91° (11 *мм*); d_4^{20} 1,167; n_D^{20} 1,5103. Триэтилванадат — желто-оранжевая жидкость, крайне легко гидролизующаяся влагой воздуха и разлагающаяся при освещении или при перегонке при давлении выше 20 *мм*

Найдено %: V 25,15; 24,68
$C_6H_{15}O_4V$. Вычислено %: V 25,21

Литературные данные [1]: т. кип. 98,5° (16 *мм*); d_0^{15} 1,167. Аналогичным образом получен и трибутилванадат, имеющий т. кип. 121° (1 *мм*); 131° (3,5 *мм*); 153° (7 *мм*); d_4^{2} 1,031; n_D^{20} 1,4898. Литературные данные [1]: т. кип. 175° (22 *мм*). Трибутилванадат — желтая, крайне легко гидролизующаяся жидкость, разлагающаяся при перегонке

Найдено %: V 17,41; 17,38
$C_{12}H_{27}O_4V$. Вычислено %: V 17,80

Триэтилантимонит. Синтез проводился в описанном приборе. Через раствор 342,2 *г* (1,5 *мол*) треххлористой сурьмы в 550 *мл* абсолютного этилового спирта пропускался при охлаждении и перемешивании сухой аммиак. После окончания саморазогревания реакционной смеси охлаждение прекращалось и аммиак пропускался еще 30 мин. Осадок хлористого аммония отфильтровывался в токе сухого аммиака и промывался абсолютным спиртом. От фильтрата отгонялся спирт, и остаток перегонялся в вакууме. Выход триэтилантимонита с т. кип. 93° (10 *мм*); d_4^{20} 1,526; n_D^{20} 1,4983—

231,2 *г*, или 60% от теорет.; бесцветная чрезвычайно легко гидролизующаяся жидкость

Найдено %: Sb 47,47; 47,55
$C_6H_{15}O_3Sb$. Вычислено %: Sb 47,39

Литературные данные [6]: т. кип. 94—95° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4946. Совершенно таким же путем получен с выходом 80% трибутилантимонит, имеющий т. кип. 144° (10 *мм*); d_4^{20} 1,280; n_D^{20} 1,4799. Литературные данные [5]: т. кип. 138,5—139,5° (6 *мм*); d_0^{20} 1,2804

Найдено %: Sb 35,51; 35,59
$C_{12}H_{27}O_3Sb$. Вычислено %: Sb 35,70

ВЫВОДЫ

Предложен метод синтеза триалкилванадатов и триалкилантимонитов взаимодействием $VOCl_3$ или соответственно $SbCl_3$ со спиртами в присутствии аммиака.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
10.XI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Prandtl, L. Hess, Z. anorg. Chem. 82, 103 (1913).
2. Герм. пат. 273220 (1914); C. 1914, I, 1716; Ам. пат. 2232917 (1941); 2257000 (1942); C. A. 35, 3649 (1941); 36, 96 (1942).
3. J. F. MacKey, J. Chem. Soc. 95, 604 (1909).
4. H. Meerwein, T. Bersin, Ann. 476, 113 (1929).
5. Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН 1951, 551.
6. Гильм Камай, Н. А. Чадаева, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 585.
7. H. Hecht, G. Jander, H. Schlapmann, Z. anorg. Chem. 254, 255 (1947).
8. J. Timmermans, Physico-chemical constants of pure organic compounds, N. Y., 1950.

А. Н. БАШКИРОВ, Ю. Б. КАГАН и Г. А. КЛИГЕР

СОСТАВ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА АМИНОВ ИЗ ОКИСИ УГЛЕРОДА, ВОДОРОДА И АММИАКА

Ранее [1] нами был осуществлен прямой синтез алкиламинов из окиси углерода, водорода и аммиака в присутствии плавленых железных катализаторов. В полученных при этом продуктах синтеза содержалось до 25% алифатических аминов. В дальнейшем было предпринято исследование с целью усовершенствования применяемых катализаторов. В результате этого исследования был найден активный, стабильный и относительно селективный железный катализатор, промотированный окислами амфотерного и основного характера, вводимыми одновременно в эквимолекулярных количествах. В присутствии этого катализатора в оптимальных для него условиях с 1 $м^3$ переработанного газа получалось 120,0 *г* продуктов синтеза (без воды), из которых 54,0% приходилось на долю алкиламинов, в том числе на долю жидких 33,0% и на долю газообразных 21,0%. В настоящем сообщении приведены результаты анализа жидких алкиламинов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучению был подвергнут продукт, полученный в ходе 500-часового испытания катализатора в синтезе. Выделенные из этого продукта жидкие амины содержали 88,5% первичных, 8,45% вторичных и 3,05% третичных аминов, относительные количества которых были определены методом потенциометрического титрования [1]. Результаты разгонки этих аминов на эффективной колонке со стеклянной насадкой приведены в табл. 1.

Полученные в результате разгонки фракции, соответствующие по своим температурам кипения первичным алифатическим аминам, были охарактеризованы по своим физическим константам, в некоторых случаях по температурам плавления соответствующих пикратов и по данным элементарного анализа. Найденные при этом величины, хорошо согласующиеся с литературными данными, приведены в табл. 2 и 3.

Сопоставление данных, приведенных в табл. 2 и 3, показывает, что фракция, кипящая при 77,5 — 77,6°, является н. бутиламином, при 104,0—104,1° н. амиламином, в интервале 130,4 — 130,6° н. гексиламином, фракция с т. кип. 154,7—155,0°—н. гептиламином и фракция, кипящая при 86,2—87,0° (32 *мм*),—н.октиламином.

Таблица 1

Результаты разгонки на колонке жидких аминов, полученных в синтезе из CO, H_2 и NH_3

Пределы кипения фракции в °C	Содержание фракции в %	Пределы кипения фракции в °C (*p* в *мм* рт. ст.)	Содержание фракции в %	Пределы кипения фракции в °C (*p* в *мм* рт. ст.)	Содержание фракции в %
До 77,5	2,99	104,1—130,5	8,21	86,2—87,6 (32)	2,69
77,5—77,6	4,56	130,5—130,7	4,17	87,0—103,8 (32)	4,08
77,6—104,0	6,25	130,7—154,7	11,50	103,8—105,0 (32)	1,38
104,0—104,1	6,13	154,7—155,0	6,10	105,0—119,0 (32)	2,83
		69,0—86,2 (32)	2,04	119,0—121,5 (32)	1,08

Таблица 2

Результаты элементарного анализа некоторых фракций

Пределы кипения фракции в °C (*p* в *мм* рт. ст.)	Ожидаемый амин	Найдено в %			Вычислено в %		
		C	H	N	C	H	N
77,5— 77,6	n-$C_4H_9NH_2$	65,30	15,00	19,31	65,74	15,05	19,21
104,0—104,1	n-$C_5H_{11}NH_2$	68,96	15,04	16,08	68,96	14,94	16,10
130,5—130,7	n-$C_6H_{13}NH_2$	71,19	14,80	13,89	71,28	14,85	13,87
154,7—155,0	n-$C_7H_{15}NH_2$	73,00	14,68	12,61	73,04	14,80	12,16
86,2— 87,0/32	n-$C_8H_{17}NH_2$	74,49	14,79	10,59	74,42	14,73	10,85
103,8—105,0/32	n-$C_9H_{19}NH_2$	76,54	14,67	8,71	75,52	14,69	9,79
119,0—121,5/32	n-$C_{10}H_{21}NH_2$	77,05	14,64	7,96	76,43	14,65	8,92

Таблица 3

Физические константы некоторых фракций

Ожидаемый амин	Т. кип. в °C (*p* в *мм* рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	Т. пл. пикрата в °C	Ссылка на литературу
н. Бутиламин	77,5—77,6	0,7409	1,4018	148,5—149,0*	[2—5]
н. Амиламин	104,0—104,1	0,7623	1,4104	139,5—140,0	[4, 6, 7]
н. Гексиламин	130,4—130,6	$0,7629_4^{25}$	1,4182	—	[8]
н. Гептиламин	154,7—155,0	0,7780	1,4238	123,5**	[6, 9—11]
н. Октиламин	86,2—87,0/32	$0,7759_4^{27}$	1,4292	—	[4, 12]

* Проба смешения с пикратом н. бутиламина депрессии температуры плавления не дала.

** Проба смешения с пикриновой кислотой дала понижение температуры плавления.

Таблица 4

Результаты разгонки остатка и анализа полученных при этом фракций

Пределы кипения фракций в °C при 2 *мм*	Содержание фракций в %	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено в %			
				C	H	N	сумма C+H+N
90—110	6,10	0,8480	1,4493	76,89	13,81	8,99	99,59
110—130	4,38	0,8502	1,4521	76,22	14,22	8,67	99,11
130—150	4,10	0,8530	1,4549	77,21	14,01	8,29	99,52
150—170	3,72	0,8540	1,4584	77,95	14,13	7,63	99,71
160—190	3,86	0,8548	1,4622	78,70	14,17	7,05	99,92
Остаток + потери	13,88	—	—	—	—	—	—

Остаток после разделения на колонке был разогнан в вакууме на узкие фракции из колбы Кляйзена. Результаты разгонки и анализа полученных фракций приведены в табл. 4.

Из приведенных в табл. 4 данных следует, что фракции, кипящие выше 90° (2 *мм*), представлены алифатическими аминами с числом углеродных атомов в молекуле от 11 до 20 и выше. Оставшийся после выделения алифатических аминов продукт синтеза содержал наряду с углеводородами ~15% кислородных соединений (спиртов и соединений с карбонильной группой).

ВЫВОДЫ

1. В результате взаимодействия CO, H_2 и NH_3 в присутствии плавленого железного катализатора образуются алифатические амины, преимущественно первичные, с различным числом углеродных атомов в цепи (от C_1 до C_{20} и выше).

2. Идентифицированы содержащиеся в жидких продуктах синтеза н. бутиламин, н. амиламин, н. гексиламин, н. гептиламин и н. октиламин.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
10.XI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Башкиров, Ю. Б. Каган и Г. А. Клигер, ДАН **109**, 774 (1950).
2. A. Berg, Ann. Chem. Phys. **3**, 292 (1864).
3. F. Linnemann, L. Zotta, Ann. **162**, 3 (1872).
4. Encyclopedia of Chemical technology, v. 1, N. Y., 1947, p. 706.
5. A. Ries, Z. Krystall. Min., 55, 472 (1920).
6. Н. А. Меншуткин, ЖРФХО 29, 456 (1897).
7. E. Spath, S. Prokopp, Ber. 57, 479 (1924).
8. K. Jaeger, Z. anorg. Chem. **101**, 95 (1917).
9. I. Timmermans, H. Mataar, Bull. Soc. Chim. Belg. **30**, 217 (1921).
10. Техническая энциклопедия, Сов. энциклопедия, т. 1, М., 1927, стр. 336.
11. P. Walden, H. Ulich, E. Birr, Z. phys. Chem. **130**, 500 (1927).
12. A. W. Ralston, W. M. Selby, W. O. Pool, R. H. Potts, Ind. Eng. Chem. **32**, 1093 (1940).

Н. И. ШУЙКИН и И. Ф. БЕЛЬСКИЙ

ГИДРИРОВАНИЕ АЛКИЛ α-ФУРИЛКАРБИНОЛОВ НА Ni—ZnO-КАТАЛИЗАТОРЕ

Гидрирование алкилфурилкарбинолов может протекать в различных направлениях, в зависимости от природы катализатора и условий проведения реакции (жидкая или паровая фаза). В жидкой фазе на никеле Ренея [1] и платине, промотированной солями железа [2], алкилфурилкарбинолы превращаются с высокими выходами в соответствующие спирты ряда тетрагидрофурана. Недавно нами было установлено [3], что первичной реакцией при гидрировании алкилфурилкарбинолов в паровой фазе на палладированном угле при 200—260° является не гидрирование двойных связей в цикле, а восстановление гидроксильной группы, приводящее к образованию α-алкилфуранов:

$$C_4H_3O{-}CH(OH){-}R \xrightarrow[200-260^\circ]{Pd-C} C_4H_3O{-}CH_2R + H_2O$$

Однако, если в соединениях типа $R-CH(OH)-Alk$, где R представляет собой тетрагидрофурил или алкил, то связь между атомом углерода и гидроксильной группой оказывается совершенно прочной и под действием водорода на палладиевом катализаторе в указанном температурном интервале не разрывается.

В настоящей работе мы исследовали гидрирование алкилфурилкарбинолов в паровой фазе на Ni—ZnO-катализаторе и нашли, что этот катализатор, так же как и палладированный уголь, селективно проводит в качестве первичной реакции восстановление гидроксильной группы в алкилфурилкарбинолах, оставляя незатронутыми кратные связи в фурановом цикле. Однако в отличие от палладия, обладающего невысокой активностью в отношении проведения гидрогенолиза фуранового кольца, эта реакция на Ni — ZnO протекает весьма эффективно и исключительно в направлении разрыва C — O-связи, не смежной с алкильным радикалом. Вследствие этой способности катализатора алкилфураны, образующиеся в результате восстановления алкилфурилкар-

бинолов, подвергаются гидрогенолизу по С—О-связи 1—5 и превращаются в алифатические кетоны.

$$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}-\text{CH(OH)}-\text{R} \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_3\text{O}-\text{CH}_2\text{R} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\underset{\underset{\text{O}}{\|}}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{R}$$

Относительное содержание в продуктах реакции кетонов и алкилфуранов зависит от температуры и скорости пропускания вещества через катализатор. При постоянной объемной скорости 0,1 час$^{-1}$ катализаты метил- и этилфурилкарбинолов, полученные гидрированием их при 200°, содержали смесь приблизительно равных количеств соответствующих алкилфурана и кетона, в то время как в катализате изопропилфурилкарбинола, полученного при 250°, содержался только 2-метилгептанон-4.

Как и палладированный уголь, Ni — ZnO совершенно не обнаруживает способности восстанавливать гидроксильную группу в диалкилкарбинолах. Так, пентанол-2, пропущенный над Ni — ZnO в атмосфере водорода при 250°, только дегидрировался в пентанон-2 с выходом 65%. Таким образом, способность гидроксильной группы в алкилфурилкарбинолах к каталитическому восстановлению определяется влиянием ароматической системы фуранового кольца, сопряженного с С — О-связью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ni — ZnO, содержащий 30% Ni, готовился совместным осаждением аммиаком гидроокисей никеля и цинка из раствора их нитратов и восстановлением водородом при 200—320°. Метил-, этил- и изопропилфурилкарбинолы были синтезированы по реакции Гриньяра из фурфурола и галоидных алкилов [3]. Продукты реакции после высушивания хлористым кальцием разгонялись на эффективной колонке. Катализаты, полученные однократным пропусканием через катализатор алкилфурилкарбинолов с объемной скоростью 0,1 час$^{-1}$, кроме основных продуктов реакции — смеси соответствующих алкилфуранов и алифатических кетонов — содержали от 10 до 15% непревращенного спирта и ~10% высококипящих продуктов. Условия и результаты опытов представлены в таблице.

Таблица

Продукты гидрирования алкилфурилкарбинолов на Ni—ZnO

Алкилфурилкарбинолы	Температура в °С	Продукты реакции (в % на превращенный спирт)
Метил-α-фурилкарбинол	200	α-Этилфуран (47) Гексанон-3 (45)
Этил-α-фурилкарбинол	200	α-Пропилфуран (52) Гептанон-4 (40)
Изопропил-α-фурилкарбинол	250	2-Метилгептанон-4 (88)

ВЫВОДЫ

1. При гидрировании алкил-α-фурилкарбинолов в паровой фазе на Ni — ZnO при 200—250° происходит восстановление гидроксильной группы с образованием алкилфуранов; последние в результате гидрогенолиза цикла по С — О-связи, в зависимости от температуры, частично или полностью, превращаются в соответствующие алифатические кетоны.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
18.XI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Paul, Bull. (5), 4, 846 (1937).
2. J. Pierce, R. Adams, J. Am. Chem. Soc. 47, 1098 (1925).
3. Н. И. Шуйкин и И. Ф. Бельский, ДАН 117, 95 (1957).

Н. И. ШУЙКИН и Т. И. НАРЫШКИНА

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГИДРОЦИКЛИЗАЦИЯ 2-ЭТИЛБУТАДИЕНА

Как известно, к настоящему времени довольно подробно изучена реакция каталитической дегидроциклизации алканов с цепочкой из шести и более атомов углерода, приводящая к получению ароматических углеводородов. Недавно авторами [1,2] было показано, что аналогичная реакция может протекать и с образованием пятичленных цикланов. Наряду с этим Кеннеди и Хетцель [3] и Шуйкин с сотрудниками [4—6] установили, что пентадиен-1,3 в контакте с различными катализаторами способен к замыканию в циклопентадиен при температурах ~600°. Максимальный выход циклопентадиена в этой реакции достигает 20%, считая на исходный пиперилен. Далее нами [7] было показано, что ближайший гомолог пиперилена — 3-метилпентадиен-1,3 обладает большей склонностью к реакции дегидроциклизации и может замыкаться в метилциклопентадиен с выходом 47,5% в расчете на исходный углеводород. Протеканию этой реакции способствует уменьшенное до 20 *мм* давление, приводящее к резкому снижению побочных реакций и значительному подавлению полимеризации исходного и образующегося диенов. Наиболее эффективными катализаторами оказались алюмохромокалиевый и 5%-ный Pt-уголь.

В настоящей работе показано, что 2-этилбутадиен также способен циклизоваться в метилциклопентадиен-1,3 с выходом до 38%:

C C C
| ‖ ⟶ (C) + H_2
C C
C
‖
C

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-Этилбутадиен был получен, наряду с 3-метилпентадиеном-1,3, дегидратацией метилэтилвинилкарбинола [8] над сернокислым магнием. Выделенный путем четкого фракционирования 2-этилбутадиен кипел при 65—66° (756 *мм*) и имел n_D^{20} 1,4250 и d_4^{20} 0,7154. Спектр комбинационного рассеяния 2-этилбутадиена обнаружил следующие частоты*.

Таблица 1

Дегидроциклизация 2-этилбутадиена

Катализатор	Температура опыта в °C	Выход катализата в %	n_D^{20} катализата	Содержание метилциклопентадиена		Коксообразование в %
				в % на катализат	в % на исходн. этилбутадиен	
$Al_2O_3+Cr_2O_3+K_2O$	550	82,7	1,4520	38	32	11
$Al_2O_3+Cr_2O_3+K_2O$	600	76,8	1,4530	50	38	13
5%-ный Pt-уголь	550	88,9	1,4515	29	26	—
5%-ный Pt-уголь	600	81,0	1,4525	34	28	—

$\Delta\nu$ (*см*$^{-1}$): 233 (2 ш), 290 (0), 342 (0), 400 (1), 424(1), 472 (1 ш), 534 (6 ш), 556 (1), 680 (2 ш), 702 (1), 739 (2), 764 (6 ш), 799 (1), 900 (7 ш), 951 (1), 993 (1), 1001 (1), 1030 (1), 1067 (2), 1088 (8 ш), 1239 (5), 1258 (5), 1294 (10), 1328 (2 ш), 1360 (1 ш), 1422 (10 ш), 1452 (3 ш), 1609 (1), 1634 (10 ш), 1673 (5), 2857 (1), 2879 (8), 2909 (8), 2939 (8), 2965 (8), 3007 (10), 3084 (7 ш).

Дегидроциклизация 2-этилбутадиена проводилась при 550—600° в условиях пониженного давления (20 *мм*) в присутствии алюмохромокалиевого катализатора [6], а также 5%-ного Pt-угля. В каждый опыт бралось по 25 *мл* (17,9 *г*) углеводорода, ко-

* Спектр комбинационного рассеяния 2-этилбутадиена определен Ю. П. Егоровым и приводится впервые; им же совместно с Г. К. Гайворонской был выполнен оптический анализ фракций, за что приносим им глубокую благодарность.

торый подавался в реакционную зону со скоростью 1,0 час$^{-1}$. В полученных катализатах определялось содержание метилциклопентадиена колориметрическим методом, предложенным Афанасьевым [9] для определения циклопентадиена и примененным нами для определения метилциклопентадиена [7]. Затем катализаты разгонялись на высокоэффективной колонке на фракции, которые подвергались спектральному анализу. Газообразные продукты анализировались на аппарате Орса — Лунге и более детально — хроматермографическим методом [10]. Результаты опытов дегидроциклизации 2-этилбутадиена представлены в табл. 1.

Как показано в табл. 1, выход метилциклопентадиена в присутствии алюмохромокалиевого катализатора при 600° в расчете на исходный углеводород достигал 38%.

Для определения состава продуктов реакции соединенный катализат в количестве 50 *г* был расфракционирован на колонке. Результаты разгонки приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты фракционирования катализата 2-этилбутадиена

№ фракций	Пределы выкипания в °C при 750 *мм*	Количество фракций в %	Свойства фракций: n_D^{20}	Свойства фракций: d_4^{20}
I	34—67	14,8	1,4270	0,7282
II	67—72	34,4	1,4360	0,7459
III	72—78	34,0	1,4570	0,8195
	Остаток	15,2	—	—
	Потери	1,6	—	—

Фракция I по данным оптического анализа состояла главным образом из циклопентадиена (~70%), изопрена, 2-этилбутадиена и 3-метилпентена-1. Во фракции II присутствовали в равных количествах метилциклопентадиен и исходный 2-этилбутадиен, а также незначительное количество алкена состава C_6. Фракция III содержала в подавляющем количестве метилциклопентадиен, бензол (~10%) и, по-видимому, 3-метилпентадиен-1,3. Остаток от фракционирования представлял собой твердую стекловидную массу и по своему составу был близок к полимеру метилциклопентадиена

Найдено %: C 88,1; H 9,4
$(C_6H_8)_x$. Вычислено %: C 89,9; H 10,1

Анализ группового состава газообразных продуктов на аппарате Орса — Лунге показал, что они состояли из водорода (25%), непредельных углеводородов (30%) и парафиновых углеводородов (45%). Более детальным хроматермографическим анализом в газообразных продуктах были определены: метан (3%), этан (32%), этилен (19%), пропан (9%), пропилен (10%) и бутадиен (2,0%). Из результатов анализа продуктов реакции видно, что помимо дегидроциклизации 2-этилбутадиена в принятых условиях протекают реакции деметилирования как исходного углеводорода, так и образовавшегося метилциклопентадиена, частичного гидрирования, изомеризации, а также гидрокрекинга углеводородов.

Наличие в газообразных продуктах большого количества углеводородов состава C_2 позволяет предполагать, что распад 2-этилбутадиена происходит преимущественно по связям 1—2 и 2—3:

```
C  /  C
|     ||
C  2  C
 1/ C \3
    ||
    C
```

ВЫВОДЫ

1. Исследована реакция дегидроциклизации 2-этилбутадиена. Показано, что последний может замыкаться в метилциклопентадиен с выходом 38%, считая на исходный углеводород.

2. Из сопоставления результатов настоящего исследования с полученными нами ранее данными по дегидроциклизации алкадиенов видно, что углеводороды состава C_6 с разветвленной углеродной цепью обладают повышенной склонностью к дегидроциклизации по сравнению с линейным пентадиеном.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
19.XI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, М. Ю. Лукина и И. В. Гастунская, Хим. наука и пром. 2, 173 (1957).
2. Н. И. Шуйкин, Е. А. Тимофеева и В. М. Сладких, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 567.

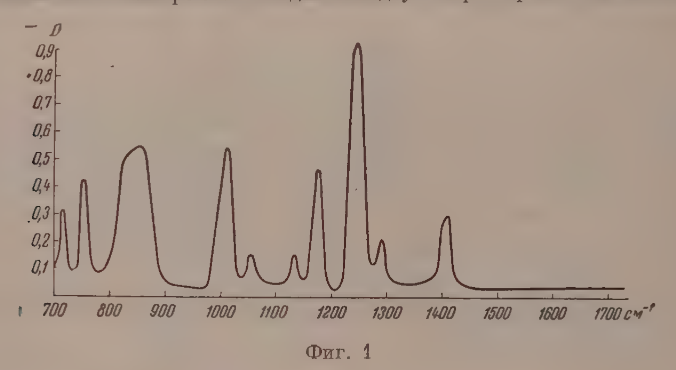
3. R. M. Kennedy, S. J. Hetzel, Ind. Eng. Chem. 42, 547 (1950).
4. Н. И. Шуйкин, С. С. Новиков и Т. И. Нарышкина, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 898.
5. Н. И. Шуйкин и В. А. Тулупов, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 869.
6. Н. И. Шуйкин и Т. И. Нарышкина, Изв. АН СССР, ОХН 1958, 316.
7. N. I. Chouikin, T. I. Narychkina et J. P. Egorov, Bull. № 2, 406 (1956).
8. И. Н. Назаров, И. Л. Котляревский и В. Ф. Рябченко, ЖОХ 23, 1900 (1953).
9. Б. Н. Афанасьев, Зав. лаб., № 12, 1492 (1948).
10. М. А. Туркельтауб, Нефт. хоз., № 4, 72 (1954).

Ю. П. ЕГОРОВ, Л. А. ЛЕЙТЕС и В. Ф. МИРОНОВ

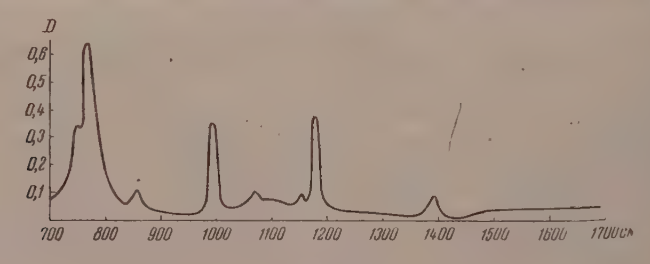
О ТРАНС-КОНФИГУРАЦИИ 1,2-ДИСИЛИЛЗАМЕЩЕННЫХ ЭТИЛЕНОВ

В предыдущих наших работах [1 — 3] впервые был описан синтез 1,2-бис-(трихлорсилил)этилена и 1,2-бис-(триметилсилил)этилена и спектр комбинационного рассеяния света (КРС) последнего соединения. Было также высказано [3] предварительное предположение о том, что наблюдающееся в этом спектре расширение частоты двойной связи на 20 *см*$^{-1}$, возможно, объясняется цис-транс-изомерией. Впрочем, уже тогда у нас возникали сомнения в правильности этого предположения из-за стерических препятствий при попытке построения пространственной модели цис-формы этой молекулы.

Батуевым и другими [4] описан спектр КРС 1,2-бис-(трихлорсилил)этилена и на основании наличия в спектре этого соединения двух широко расставленных линий одинаковой интенсивности в области двойной связи (1559 и 1602 *см*$^{-1}$), а также близких или двойных линий [1282 и 1297 *см*$^{-1}$, 2975 *см*$^{-1}$ (дв.) и др.], сделан вывод, что «эти явления со всей определенностью свидетельствуют о том, что исследованное вещество представляет собой смесь изомеров — цис и транс, содержащихся в ней примерно в равных количествах». Такое утверждение заставило нас вновь обратиться к этому вопросу и рассмотреть его с большей тщательностью. Были изучены ИК-спектры двух данных соединений и проведено их сопоставление со спектрами КРС, приведенными в работах [3,4]. ИК-спектры получены на отечественном спектрографе ИКС-11. Для съемки использовались чистые вещества, а также их растворы в сероуглероде и тетрахлор-



Фиг. 1



Фиг. 2

этилене. Кривые поглощения $(CH_3)_3SiCH{=}CHSi(CH_3)_3$ и $Cl_3SiCH = CHSiCl_3$ даны на фиг. 1 и 2 соответственно.

Плоский остов обеих молекул $\diagdown\!\!\!\!-Si\,HC = CH\,Si\!\!-\!\!\diagup$ аналогичен дихлорэтилену, причем

цис-изомер (H)(Si—)C=C(H)(—Si)

относится к точечной группе симметрии C_{2v},

трансизомер (—Si)(H)C=C(H)(Si—) — к группе C_{2h}. Как и у

молекулы дихлорэтилена, этот остов должен иметь 12 собственных колебаний, из которых у центросимметричной транс-конфигурации, подчиняющейся альтернативному запрету, 6 частот колебаний (5 типа $A_д$ и 1 типа $B_д$) должны быть активны только в спектре КРС, шесть других (2 типа $A_и$ и 4 типа $B_и$)— только в ИК-спектре [5]. Для цис-конфигурации с симметрией C_{2v} альтернативный запрет снимается, и ряд частот (например валентного колебания С=С) должен проявляться одновременно в обоих спектрах.

Таблица 1

Частоты колебаний $Cl_3SiCH{=}CHSiCl_3$

ИК-спектр	Спектр КРС	Отнесение частот
748 (сл)	743 (1)	Полносимм. ν_{Si-C}
	757 (0)	—
769 (с)	—	Антисимм. ν_{Si-C}
	774 (0)	
853 (сл)	—	
995 (ср)	—	$\rho_{HC=C}$
1067 (сл)	—	
1153 (сл)	—	$2\nu_{Si-Cl}$ (антисимм.)
1181 (ср)	—	
—	1282 (6)	Антисимм. $\delta_{HC=C}$
—	1297 (6)	Полносимм. $\delta_{HC=C}$
1395 (ср)	—	
	1559 (5)	$\nu_{C=C}$
	1602 (5)	

В табл. 1 и 2 сопоставлены ИК-спектры и спектры КРС 1,2-бис-(трихлорсилил)-этилена и 1,2-бис-(триметилсилил)этилена и дано наиболее вероятное отнесение частот. Из рассмотрения табл. 1 и 2 видно, что ни одна из собственных частот ИК-спектра, относящихся к колебаниям плоского остова, не наблюдается в спектре КРС. Составляющие исключение частоты 840, 1250 и 1413 $см^{-1}$, проявляющиеся как в спектрах КРС, так и в ИК-спектрах 1,2-бис-(триметилсилил) этилена, обусловлены колебаниями групп $(CH_3)_3Si$ [6], обладающих собственной симметрией C_{3v}, на которые альтернативный запрет не распространяется. Особенно следует обратить внимание на отсутствие в ИК-спектрах обеих молекул полос поглощения в области 1650 — 1550 $см^{-1}$, соответствующих валентному колебанию С=С. Все это является надежным доказательством центросимметричной транс-конфигурации молекул данных соединений.

При построении пространственных моделей рассматриваемых молекул при помощи атомных моделей Стюарта — Бриглеба мы также, на этот раз наглядно, убедились в невозможности существования цис-формы, особенно 1,2-бис-(трихлорсилил)этилена, из-за стерических затруднений. В силу этого расщепление частот в спектре КРС 1,2-бис-(трихлорсилил)этилена, отмеченное Батуевым и др., можно с большей вероятностью объяснить поворотной изомерией (различным расположением атомов хлора

по отношению к плоскости ($\equiv Si(H)C{=}C(H)Si\equiv$, транс: H и Si у первого атома C, Si и H у второго) по аналогии с расщеплением частот у соединений типа $CH_2{=}CH{-}O{-}R$ [7]. Расширение частоты двойной связи в спектре

Таблица 2

Частоты колебаний $(CH_3)_3SiCH{=}CHSi(CH_3)_3$

ИК-спектр	Спектр КРС	Отнесение частот
717 (ср)	—	
756 (с)	—	Антисимм. ν_{Si-C}
	789 (5)	
824—862 (с)	842 (10)	Антисимм. δ_{CH} в группе
	882 (2)	CH_3 у Si
1012 (с)	—	$\rho_{C=CH}$
1057 (сл)	—	
1135 (сл)	—	
1175 (оч.с)	—	Антисимм. $\delta_{HC=C}$
1250 (оч.с)	1248 (15)	Полносимм. и дважды
	1258 (15)	вырожд. δ_{CH} в группе CH_3 у Si
1293 (сл)	1295 (40р)	Полносимм. $\delta_{HC=C}$
	1367 (2)	
1413 (ср)	1412 (20ш)	Антисимм. δ_{CH} в группе CH_3 у Si
1512 (сл)	—	
—	1551—1571 (20 оч. ш)	$\nu_{C=C}$

КРС 1,2-бис-(триметилсилил)этилена может быть также объяснено поворотной изомерией метильных групп, но так как в спектре этой молекулы не наблюдается расширения и расщепления других линий, то это явление может быть вызвано также и Ферми-резонансом.

ВЫВОДЫ

1. Получены ИК-спектры 1,2-бис-(трихлорсилил)этилена и 1,2-бис-(триметилсилил)этилена в области 700—1700 $см^{-1}$.

2. Показано, что эти молекулы обладают центросимметричной транс-конфигурацией.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
27.XI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Миронов, В. Г. Глуховцев и А. Д. Петров, ДАН 104, 865 (1955).
2. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и Д. Машанцкер, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 550.
3. А. Д. Петров, Ю. П. Егоров, В. Ф. Миронов, Г. И. Никишин и А. А. Бугоркова, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 50.
4. М. И. Батуев, В. А. Пономаренко, А. Д. Матвеева и А. Д. Снегова, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1420.
5. Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИЛ, М., 1949, стр. 353.
6. A. L. Smith, P. J. Chem. Phys. 21, 11, 1997 (1953).
7. A. Kirrmann, P. Chancel, Bull. 10, 1338 (1954).

А. Д. ПЕТРОВ и С. И. САДЫХ-ЗАДЕ

О ПРИСОЕДИНЕНИИ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА К ГИДРИДСИЛАНАМ

Недавно Шостаковским и Кочкиным [1] было изучено присоединение ацетилена к метил- и этилгидридсиланам при 170—180°. В присутствии платины на угле выходы винилалкилдихлорсиланов не превышали 3,2—3,6%; в присутствии Pd на Al_2O_3 они повысились до 23—30%. Нами еще в 1954 г. было исследовано присоединение винилацетилена к гидридсиланам при 150—160° как над Pt на угле, так и над Pd на $CaCO_3$. В обоих случаях реакция проходила, но получавшиеся бутадиенилсиланы в этих условиях полимеризовались в густые жидкие полимеры. Так как выделить индивидуальные соединения нам тогда не удалось, то мы и не сообщали об этих наблюдениях. Попытка провести с указанными катализаторами желаемую реакцию при пониженных температурах также не удалась.

В настоящем исследовании нам удалось найти катализатор, способный осуществлять реакцию присоединения винилацетилена к гидридсиланам при комнатной температуре, причем получавшиеся в этих условиях бутадиенилсиланы полимеризовались уже в небольшой степени. Таким катализатором оказался гомогенный платиновый катализатор — 0,1 *N* раствор в изопропиловом спирте H_2PtCl_6. С этим катализатором были проведены реакции:

$$CH_3HSiCl_2 + HC\equiv C-CH=CH_2 \rightarrow \underset{\displaystyle CH_3}{Cl_2\overset{|}{Si}}-CH=CH-CH=CH_2, \qquad (1)$$

$$HSiCl_3 + HC\equiv C-CH=CH_2 \rightarrow Cl_3Si-CH=CH-CH=CH_2 \qquad (2)$$

с выходами в 50 и 40% на вошедшие в реакцию гидридсиланы. Интересно отметить, что в случае $C_2H_5HSiCl_2$ реакция прошла также однозначно и с выходом продукта реакции (диэтилдихлорсилилбутена) ~50%, но по иной схеме:

$$2C_2H_5HSiCl_2 + HC\equiv C-CH=CH_2 \rightarrow C_8H_{16}Si_2Cl_4.$$

Указанный выше порядок присоединения метилдихлорсилана был установлен по спектру, снятому с метилированного 1-метилдихлорсилилбутадиена (сравнением его со спектром, ранее и по иной реакции полученного нами [2] 1-триметилсилилбутадиена).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Метилдихлорсилилбутадиен. В 0,5-литровый вращающийся автоклав загружена смесь из 115,5 *г* метилдихлорсилана, 56 *г* винилацетилена и 1,5 *мл* указанного платинового катализатора. Автоклав вращался при комнатной температуре 18 час. Выгружено 160 *г*. После отгонки не вошедших в реакцию CH_3HSiCl_2, $HC\equiv C-CH=CH_2$, продукт реакции в количестве 60 *г* был подвергнут вакуум-разгонке при 30 *мм*. Получены: фр. I с т. кип. 34—60°, 3 *г*; фр. II с т. кип. 60—60,5°, 30 *г*; фр. III с т. кип. 60,5—140°, 7 *г*. Остаток — не перегонявшийся без разложения полимер 20 *г*. Фракция II имела n_D^{20} 1,4820; d_4^{20} 1,0730; найдено *MR* 44,37; вычислено *MR* 42,49; выход 50% (на вошедший в реакцию метилдихлорсилан).

Найдено %: C 36,52; 36,57; H 4,97; 5,06; Si 16,79; 17,18
$C_5H_8SiCl_2$. Вычислено %: C 35,94; H 4,79; Si 16,74

Продукт метилирования имел следующие свойства: т. кип. 113,5—114° (750 *мм*); n_D^{20} 1,4478; d_4^{20} 0,7540. Аддукт с малеиновым ангидридом имел т. пл. 124°. Спектр КРС оказался тождественным со спектром 1-триметилаллилбутадиена, полученного ранее иным методом [2]. Спектр КРС: 149 (2), 169 (0), 202 (6), 221 (5), 262 (1ш), 358 (4), 464 (4), 579 (0), 598 (1), 620 (10), 688 (114), 725 (4), 772(1), 840 (4ш), 907 (4), 933 (4), 968 (1), 1130 (8ш), 1189 (1ш), 1233 (7), 1250 (2), 1285 (9), 1302 (6), 1410 (6), 1628 (10), 2898 (8), 2960 (8), 3003 (4), 3087 (3).

1-Трихлорсилилбутадиен. В аналогичных условиях из 97,5 *г* HSiCl и 46,6 *г* винилацетилена, по отгонке не вошедших в реакцию исходных веществ, было получено 10 *г* продуктов реакции. Разгонка их в вакууме 30 *мм* дала следующие результаты: фр. I с т. кип. 45—53°, 1,5 *г*; фр. II с т. кип. 53—54°,4 *г*; выход 40% (на вошедший в реакцию силикохлороформ). Фракция II имела n_D^{20} 1,4740; d_4^{20} 1,1657.

Ди-(этилдихлорсилил)бутен. В аналогичных условиях из 129 *г* $C_2H_5HSiCl_2$, 56 *г* винилацетилена, 1,5 *мл* платинового катализатора, по отгонке не вошедших в реакцию исходных веществ, было получено 65 *г* продуктов реакции, разогнанных в вакууме

1 *мм*. Получено: фр. I с т. кип. 45—92°, 1,5 *г*; фр. II с т. кип. 92—93°, 30 *г*; фр. III с т. кип. 93—160°, 10 *г*. Остаток — полимер. Фракция II имела n_D^{20} 1,4890; d_4^{20} 1,1819; найдено *MR* 75,75; вычислено *MR* 75,0

Найдено %: C 31,83; H 5,41; Si 18,43
$C_8H_{16}Si_2Cl_4$. Вычислено %: C 30,98; H 5,16; Si 18,07

Продукт этилирования имел следующие свойства: т. кип. 103—104° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4780; d_4^{20} 0,8674.

Строение полученного ди-(триэтилсилил)бутена уточняется.

Выражаем благодарность Ю. А. Егорову за спектральные определения.

ВЫВОДЫ

Впервые синтезированы 2-бутилдиенилхлорсиланы взаимодействием при комнатной температуре винилацетилена с гидридсиланами в присутствии гомогенного платинового катализатора.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
28.XI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский и Д. А. Кочкин, ДАН 109, № 1, 113 (1956).
2. С. И. Садых-Заде, И. В. Авгушевич и А. Д. Петров, ДАН 112, № 4, 662 (1957).

И. Н. НАЗАРОВ и Г. А. ШВЕХГЕЙМЕР

ГИДРАТАЦИЯ β-ЦИАНЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ. АЛКОГОЛИЗ ПРОДУКТОВ ГИДРАТАЦИИ

Ранее [1] мы описали гидратацию β-цианэтилового эфира диметилэтинилкарбинола в присутствии сернокислой ртути и серной кислоты. В настоящей работе осуществлена гидратация ряда β-цианэтиловых эфиров вторичных и третичных ацетиленовых спиртов:

$$RR'C(OCH_2CH_2CN)C\equiv CH \xrightarrow[Hg^{\cdot\cdot},\ H^{\cdot}]{H_2O} RR'C(OCH_2CH_2CN)COCH_3 \quad (I)$$

Полученные β-цианэтиловые эфиры (I), а также синтезированный нами ранее β-цианэтиловый эфир диметилацетилкарбинола [1] подвергались алкоголизу метанольным раствором хлористого водорода при комнатной температуре [2]. β-Цианэтиловые кетоэфиры (I), полученные гидратацией β-цианэтиловых эфиров третичных ацетиленовых спиртов, в условиях алкоголиза превращаются в соответствующие β-карбометоксиэтиловые эфиры (II) с выходами 60—90%:

$$RR'C(OCH_2CH_2CN)COCH_3 \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ CH_3OH+HCl} RR'C(OCH_2CH_2COOCH_3)COCH_3 \quad (II)$$

В отличие от этого алкоголиз β-цианэтиловых кетоэфиров, получающихся из β-цианэтиловых эфиров вторичных ацетиленовых спиртов, даже в очень мягких условиях сопровождается побочными процессами, и ожидаемые β-карбометоксиэтиловые эфиры (III) образуются с низкими выходами (~20%):

$$RCH(OCH_2CH_2CN)COCH_3 \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ CH_3OH + HCl} RCH(OCH_2CH_2COOCH_3)COCH_3 \quad (III)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидратация β-цианэтиловых эфиров ацетиленовых спиртов. К смеси 0,1 *мол* β-цианэтилового эфира ацетиленового спирта [3,4], 10—15 *мл* воды и такого количества диоксана, чтобы раствор стал гомогенным (80—150 *мл*), прибавляли 1—1,2 *г* сернокислой ртути и 0,75—1 *мл* концентрированной серной кислоты. Смесь кипятили при энергичном перемешивании 6—10 час., прибавляя каждые 2—3 часа по 0,75—1 *г* сернокислой ртути. Серную кислоту нейтрализовали поташом, диоксановый раствор разбавляли эфиром, отделяли воду, органический слой сушили сульфатом натрия и разгоняли. Свойства полученных β-цианэтиловых эфиров (I) сведены в табл. 1.

Таблица 1

$$\begin{array}{l} \quad\quad OCH_2CH_2CN \\ R \diagdown \quad | \\ \quad\quad CCOCH_3 \\ R' \diagup \end{array}$$

R	R′	Выход в %	Т. кип. в °C (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено	Найдено N в %	Вычислено N в %
H	C_2H_5	90	143—146 (16)	1,4324	0,9873	40,75	40,61	*	*
H	n-C_3H_7	86	95—97 (1)	1,4417	0,9863	45,40	45,23	7,97 7,85	8,28
CH_3	C_2H_5	73	85—87 (1)	1,4381	0,9831	45,14	45,23	8,28 8,28	8,28
CH_3	n-C_3H_7	62	96—98 (1)	1,4403	0,9810	49,20	49,85	7,37 7,50	7,65
$(CH_2)_4$		79	116—117 (1)	1,4662	1,0580	47,40	47,65	7,72 7,65	7,74
$(CH_2)_5$		50	126—128 (1)	1,4717	1,0506	52,19	52,27	7,35 7,39	7,18

* Найдено %: C 61,81; 61,60; H 8,65; 8,46
$C_8H_{13}NO_2$. Вычислено %: C 61,93; H 8,39

Во всех случаях часть исходного β-цианэтилового эфира возвращается обратно.

Алкоголиз β-цианэтиловых эфиров (I). К 100—150 *мл* метилового спирта, содержащего 15—25 *г* сухого хлористого водорода, прибавляли 0,1 *мол* β-цианэтилового эфира (I). Смесь тщательно перемешивали, закрывали пробкой с хлоркальциевой труб-

Таблица 2

R	R′	Выход в %	Т. кип. в °C (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено	Найдено в % C	Найдено в % H	Вычислено % C	Вычислено % H
H	C_2H_5*	21	127—129 (19)	1,4319	1,0296	47,35	47,07	61,81 61,60	8,65 8,46	61,93	8,39
H	n-C_3H_7*	19	123—125 (11)	1,4338	1,0250	51,30	51,69	59,12 59,30	8,85 8,77	59,40	8,91
CH_3	CH_3	75	104—105 (10)	1,4307	1,0388	46,85	47,07	57,20 57,20	8,61 8,45	57,44	8,51
CH_3	C_2H_5	75	112—114 (10)	1,4342	1,0272	51,44	51,69	59,08 59,30	9,00 8,98	59,40	8,91
CH_3	n-C_3H_7	90	122—124 (10)	1,4357	1,0122	56,06	56,31	60,92 60,89	9,26 9,28	61,11	9,26
$(CH_2)_4$		60	132—134 (9)	1,4565	1,0809	53,87	54,11	61,61 61,67	8,44 8,43	61,20	8,41
$(CH_2)_5$		86	142—144 (9)	1,4625	1,0659	58,86	58,82	63,43 63,21	8,81 8,82	63,16	8,77

* Смесь оставляли при комнатной температуре на 20 час.

кой и оставляли на 2 суток при комнатной температуре; отгоняли метиловый спирт в вакууме при температуре бани 20—25°; к остатку приливали 100—200 *мл* воды и тщательно перемешивали. Продукт экстрагировали эфиром, эфирный раствор промывали раствором бикарбоната натрия и водой, сушили сульфатом натрия и разгоняли. Свойства полученных β-карбометоксиэтиловых эфиров (II) и (III) представлены в табл. 2.

ВЫВОДЫ

1. Проведена гидратация β-цианэтиловых эфиров некоторых ацетиленовых спиртов.
2. Полученные β-цианэтиловые эфиры алкилацетилкарбинолов превращены в соответствующие β-карбометоксиэтиловые эфиры.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР

Поступило 3.XII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров и Г. А. Швехгеймер, ЖОХ 24, 157 (1954).
2. И. Н. Назаров и Г. А. Швехгеймер, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 827.
3. И. Н. Назаров и Г. А. Швехгеймер, ЖОХ, 25, 504 (1955).
4. И. Н. Назаров и Г. А. Швехгеймер, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 199.

И. Н. НАЗАРОВ и Н. В. КУЗНЕЦОВ

СИНТЕЗ ЦИКЛИЧЕСКИХ γ-ДИАМИНОВ

Разрабатывая методы синтеза диеновых соединений с закрепленной трансоидной системой связей типа метиленциклогексена, мы столкнулись с необходимостью получения циклических γ-диаминов, которые до настоящего времени оставались малодоступными веществами. Циклические γ-диамины казалось возможным получить либо восстановлением оксимов β-аминокетонов, либо восстановительным аминированием самих β-аминокетонов, сравнительно легко получаемых по методу Манниха [1,2]:

NOH ‖ C₆-цикл — $CH_2N(CH_3)_2$ → (разрыв) цикл(—NH₂); $\xrightarrow{H_2/NiRa}$ цикл(NH₂)—$CH_2N(CH_3)_2$ $\xleftarrow[NH_3]{H_2/NiRa}$ цикл(=O)—$CH_2N(CH_3)_2$

В литературе [3—5] описан ряд случаев каталитического гидрирования оксимов β-аминокетонов, но при этом происходит гидрогенолиз молекулы с отщеплением амина

$$\overset{NOH}{\overset{\|}{-C}}-CH_2CH_2NR_2 \xrightarrow{H_2/NiRa} \overset{NH_2}{\overset{|}{-CH}}-CH_2CH_3 + NHR_2$$

и γ-диамины получить таким путем совершенно не удавалось. Восстановление же оксимов β-аминокетонов амальгамой натрия [6] или же натрием в спирте [4] дает γ-диамины с очень плохими выходами (ниже 30%). Все вышесказанное относится и к попыткам получения γ-диаминов путем восстановительного аминирования β-аминокетонов, либо γ-диамины вообще не получались, либо получались с плохими выходами [7]. Таким образом, в литературе отсутствовали удобные методы синтеза γ-диаминов.

Было установлено, что гидрирование оксимов необходимо проводить в небольшом количестве метанола, насыщенного аммиаком, в присутствии большого количества никеля Ренея и температурах реакции не свыше 40°. Гидрирование оксима 2-диметиламинометилциклогексанона [8] в этих условиях дает 2-диметиламинометилциклогексиламин с выходом ~70%, оксим 2-диметиламинометилциклопентанона дает соответствующий диамин с выходом 50%. Полученные диамины метилировали формальдегидом и муравьиной кислотой в тетраметилдиамины [8].

Тетраметилдиамин (II) окислялся 30%-ной перекисью водорода, при этом в зависимости от прибавленного количества перекиси водорода образуется моно- или диокись (III)

NH_2, CH_2 (I) ⟶ $N(CH_3)_2$, $CH_2N(CH_3)_2$ (II) ⟶ $N(CH_3)_2$, $CH_2N(CH_3)_2$ $^{+}O^{-}$; $\overset{+}{N}(CH_3)_2O^{-}$, $CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_2O^{-}$ (III) ⟶

Диокиси выделены в виде их пикратов. При нагревании диокиси (III) в вакууме 20 *мм* до 100—120° она превращается в метиленциклогексен с выходом ~50%. Нами изучалась также реакция восстановительного аминирования 2-диметиламинометилциклогексанона. Оказалось, что в среде водного аммиака выход 2-диметиламинометилциклогексиламина (I) составляет ~65%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксим 2-диметиламинометилциклопентанона. 170 *г* циклопентанона, 82 *г* солянокислого диметиламина и 100 *мл* 35%-ного раствора формалина нагреты до кипения, реакционную массу кипятили 10 мин., после чего охлаждали ледяной водой. После аналогичной обработки водой, как и в случае реакции с циклогексаноном [8], получено обратно 75 *г* непрореагировавшего кетона с т. кип. 125—130° и 130 *г* оксима 2-диметиламинометилциклопентанона. После перекристаллизации из метанола вещество имеет т. пл. 177—178°. Литературные данные [9]: т. пл. 184°.

Гидрирование оксима 2-диметиламинометилциклопентанона. 31,2 *г* оксима диметиламинометилциклопентанона гидрировались в 30 *мл* насыщенного аммиаком метанола в присутствии 8 *г* никеля Ренея. Реакция велась при 40° и начальном давлении водорода 120 *атм*. Получено 13 *г* (46,5%) 2-диметиламинометилциклопентиламина; т. кип. 92—94° (15 *мм*); n_D^{20} 1,4830.

Метилирование 2-диметиламинометилциклопентиламина. 8 *г* амина, 15 *мл* 35%-ного формалина, 30 *мл* 85%-ной муравьиной кислоты нагревались до 100° в течение 16 час. [8]. Получено 8 *г* 2-диметиламинометилциклопентилдиметиламина с т. кип. 106—108° (15 *мм*); n_D^{20} 1,4895.

Гидрирование оксима 2-диметиламинометилциклогексанона. 1) 50 *г* оксима [3 (т. пл. 111—112°) гидрировались в автоклаве в растворе 50 *мл* насыщенного аммиаком метанола в присутствии 20 *г* никеля Ренея. Реакция велась при 45° и начальном давлении водорода 130 *атм* в течение 4 час. Получено 30 *г* вещества (I) с т. кип. 112—113° (30 *мм*); n_D^{20} 1,4780; дипикрат имел т. пл. 216—217 (с разложением).

2) 170 *г* оксима (т. пл. 111—112°) в 500 *мл* метанола, насыщенного аммиаком, гидрировались в присутствии 15 *г* никеля Ренея при начальном давлении водорода 100 *атм* и температуре реакции 70—80°. Получено 67 *г* 2-метилциклогексиламина с т. кип. 56—61° (15 *мм*) и 37 *г* вещества (I) с т. кип. 101—103° (15 *мм*).

Реакция восстановительного аминирования хлоргидрата диметиламинометилциклогексанона. 1) 20 *г* хлоргидрата основания Манниха, полученного согласно [1] в 100 *мл* насыщенного спиртового раствора аммиака, гидрировались в присутствии 10 *г* никеля Ренея при 60° и начальном давлении водорода 100 *атм*. Получено 3 *г* вещества (I) с т. кип. 104—106° (20 *мм*); n_D^{20} 1,4780 (16,7%).

2) 20 *г* хлоргидрата основания Манниха гидрировались в 60 *мл* насыщенного водного раствора аммиака в присутствии 20 *г* никеля Ренея. Реакция велась при 40 и начальном давлении водорода 100 *атм*. Получено 10 *г* вещества (I) с т. кип. 103—105° (20 *мм*); n_D^{20} 1,4775 (выход 65%).

Окисление 2-диметиламинометилциклогексилдиметиламина перекисью водорода а) К 5 *г* вещества (I), полученного ранее [8], в 10 *мл* метанола, добавлено при перемешивании и охлаждении 7,5 *г* 30%-ной перекиси водорода (добавленная перекись частично разлагается с выделением кислорода), через 0,5 часа добавлено еще 15 30%-ной перекиси водорода. Спустя 24 часа избыток перекиси водорода разлагался перемешиванием с небольшим количеством платиновой черни. Дипикрат моноокиси (I) после перекристаллизации из этилового спирта имеет т. пл. 83—85° (с разложением

б) К 5 *г* того же диамина в 10 *мл* метанола прибавлено 7,5 *мл* 30%-ной перекиси водорода. Прибавление повторялось еще 6 раз с интервалом в 0,5 мин. при охлаждении ледяной водой и перемешивании. Спустя сутки после удаления избытка перекиси водорода взбалтыванием с платиновой чернью дипикрат (III) (из этилового спирта) плавился при 112—115° (с разложением).

Пиролиз диокиси диамина (III). Результаты двух аналогичных опытов по окислению диамина перекисью водорода (б) объединили, и раствор продуктов реакции упарен в вакууме 10 *мм* и температуре ниже 45°. Остаток при нагревании до 100° в вакууме 20 *мм* разлагался, и продукты реакции улавливались в ловушке, охлажденной смесью сухого льда с ацетоном. После обычной обработки получено 1,5 *г* метиленциклогексена (III) с т. кип. 108—112°; n_D^{20} 1,4920; λ_{max} 231mμ; ε 8250 (гептан).

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод получения γ-диаминов восстановительным аминированием оснований Манниха, а также их оксимов.
2. Показано, что диокись (III) легко превращается в метиленциклогексен.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
6.XII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Mannich, W. Braun, Ber. 53, 1874 (1920).
2. D. Houton J. Org. Chem, 12, 379 (1947).
3. B. Reichert, H. Poseman, Arch. Pharm. 281, 189 (1943).
4. N. Cromwell, O. Willes, O. Schröder, J. Am. Chem. Soc. 64, 2432 (1942).
5. E. Schultz, I. Bicking, J. Am. Chem. Soc. 75, 1128 (1953).
6. E. Ghigi, Ann. chim. appl. 32, 3 (1942).
7. G. Smith, A. Day, J. Am. Chem. Soc. 77, 3541 (1955).
8. И. Н. Назаров и Н. В. Кузнецов, ДАН 111, 358 (1956).
9. C. Mannich, P. Schaller, Arch. Pharm. 276, 535 (1938).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 4

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

Глубокоуважаемый редактор!

Образование диацетилена при действии спиртовой щелочи на 1,4-дихлорбутин-2 было установлено давно, однако механизм этой реакции по сих пор остался неосвещенным. Мы нашли, что при взаимодействии метанольного раствора едкого кали с 1,4-дихлорбутином-2 последний, реагируя в его изомерной форме 2,3-дихлорбутадиена-1,3 (I), образует, в зависимости от условий реакции, ряд продуктов. Были получены: 1-метокси-2,3-дихлорбутен-2 (II) с т. кип. 50° (5 *мм*); d_4^{20} 1,2090; n_D^{20} 1,4910; 2-хлорбутен-1-ин-3 (III) с т. кип. 63—65 (760 *мм*); d_4^{20} 1,030; n_D^{20} 1,4720; 2-хлор-4-метоксибутадиен-1, 4 (IV) с т. кип. 50° (8 *мм*); d_4^{20} 1,2179; n_D^{20} 1,4680; 2-хлор-4,4-диметоксибутен-1 (V) с т. кип. 66° (22 *мм*); d_4^{20} 1,0262; n_D^{20} 1,4535; диацетилен (VI) с т. пл. —36°; т. кип. 10°; 4-метоксибутен-3-ин-1 (VII) с т. кип. 50° (50 *мм*); d_4^{20} 1,9113; n_D^{20} 1,4770 и с т. кип. 56° (50 *мм*); d_4^{20} 0,8987; n_D^{20} 1,4820 и 1,1-диметокси-2-бутин (VIII) с т. кип. 52—53° (12 *мм*); d_4^{20} 0,9577; n_D^{20} 1,4359

$$ClCH_2-C\equiv C-CH_2Cl \longrightarrow [CH_2=C(Cl)-C(Cl)=CH_2]\ (I)$$

$$(I) \xrightarrow[KOH]{+CH_3OH} CH_3OCH_2-C(Cl)=C(Cl)-CH_3\ (II)$$

$$(I) \xrightarrow[KOH]{-HCl} CH_2=C(Cl)-C\equiv CH\ (III)$$

$$(III) \xrightarrow[KOH]{+CH_3OH} CH_2=C(Cl)-CH=CH-OCH_3\ (IV) \xrightarrow[KOH]{+CH_3OH} CH_2=C(Cl)-CH_2-CH(OCH_3)_2\ (V)$$

$$(III) \xrightarrow[KOH]{-HCl} HC\equiv C-C\equiv CH\ (VI)$$

$$(VI) \xrightarrow[KOH]{+CH_3OH} HC\equiv C-CH=CH-OCH_3\ (VII) \longrightarrow$$

$$\xrightarrow[KOH]{+CH_3OH} [HC\equiv C-CH_2-CH(OCH_3)_2] \longrightarrow CH_3-C\equiv C-CH(OCH_3)_2\ (VIII)$$

М. Ф. Шостаковский и А. Х. Хоменко

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
17. I. 1958

Isotherm equation of polym. adsorption of vapors

Глубокоуважаемый редактор!

В [1] дано приближенное уравнение изотермы мономолекулярной адсорбции при наличии взаимодействий адсорбат — адсорбат, описывающее как выпуклые и вогнутые, так и S-образные изотермы

$$h = \theta'/K_1'(1-\theta')(1+K_n\theta'), \tag{1}$$

где h — относительное давление пара, θ' — степень заполнения, K_1' и K_n — константы равновесия адсорбат — адсорбент и адсорбат — адсорбат. Для полимолекулярной адсорбции в [1] были получены уравнения, справедливые лишь для частных случаев: больших K_1' при малых K_n и малых K_1' при больших K_n. Здесь мы рассматриваем общий случай полимолекулярной адсорбции для любых K_1' и K_n, учитывая, что в уравнение равновесия первичного взаимодействия адсорбат — адсорбент

$$K_1' = \theta_{01}'/h(1-\theta') \tag{2}$$

входит концентрация лишь θ_{01}' непокрытых единичных комплексов первого слоя. Так как при любом h $\theta_{01}'/\theta_1' = \theta_{02}'/\theta_2' = \ldots = \theta_0'/\theta'$, где θ_{01}', θ_{02}', ... и θ_1', θ_2', ... относятся только к непокрытым и соответственно ко всем единичным, двойным и т. д. горизонтальным комплексам первого слоя, а θ_0' и θ' — ко всем непокрытым и ко всем вообще комплексам первого слоя. Допустим, что взаимодействия адсорбат — адсорбат в первом слое не зависят от того, несут ли горизонтальные комплексы этого слоя вертикальные комплексы или нет. По [1] $\theta_1' = \theta'/1 + K_n\theta'$, а общая степень заполнения $\theta = \theta_0'/(1-h)^2 = \theta'/(1-h)$. Вводя θ_{01}', θ_1', θ_0' и θ' в (2), получаем уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции паров, учитывающее взаимодействие адсорбат — адсорбат в первом слое:

$$h = \frac{\theta(1-h)^2}{K_1'[1-\theta(1-h)][1+K_n\theta(1-h)]}. \tag{3}$$

При $K_n = 0$ это уравнение переходит в уравнение БЭТ, так же как уравнение (1) — в уравнение Лэнгмюра [1].

А. В. Киселев и Д. П. Пошкус

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
15. II. 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Киселев, ДАН 117, 103 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 4

ХРОНИКА

ЮБИЛЕЙНАЯ СЕССИЯ ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК АКАДЕМИИ НАУК СССР ОТ 30—31 ОКТЯБРЯ 1957 г. И ОБЩЕЕ СОБРАНИЕ ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК 19—20 ДЕКАБРЯ 1957 г.

В ознаменование 40-й годовщины Великой Октябрьской социалистической революции Отделением химических наук АН СССР была проведена юбилейная сессия Отделения, состоявшаяся 30—31 октября 1957 г. В своем вступительном слове академик-секретарь ОХН акад. Н. Н. Семенов отметил выдающиеся успехи Советского Союза в области развития науки и техники, достигнутые страной за 40 лет, завершившиеся осуществлением великой мечты людей—созданием искусственного спутника Земли. Остановившись на достижениях в области химии и химической технологии, Н. Н. Семенов подчеркнул успешное развитие в Советском Союзе таких важных отраслей химии, как химическая кинетика, катализ, фотохимия, электрохимия, химия элементоорганических соединений; был отмечен также ряд направлений в органической, неорганической и коллоидной химии, получивших блестящее развитие в работах, выполненных советскими учеными. В заключение своего вступительного слова Н. Н. Семенов назвал ряд новых направлений, по которым, наряду со старыми, должна развиваться советская химическая наука.

Научные сообщения на сессии, большей частью уже опубликованные, сделали: академик И. Л. Кнунянц и А. В. Фокин на тему: «Нитрование фторолефинов» [1]. Академик АН Арм. ССР А. Л. Мнджоян в докладе на тему: «Исследования в области синтеза физиологически активных соединений» сообщил о важных исследованиях по синтезу аминоэфиров различных рядов, позволивших выявить закономерности, составляющие теоретическую основу синтеза холинолитиков и одновременно позволивших создать и внедрить в медицинскую практику ряд новых ценных лекарственных препаратов. Доктор хим. наук Р. Х. Фрейдлина доложила на тему: «Исследование реакции теломеризации и синтеза на основе теломеров» [2]. Доктор хим. наук Б. А. Долгоплоск выступил с докладом: «О генерировании свободных радикалов в растворах и их реакциях в модельных системах» [3]. Академик А. Н. Фрумкин доложил: «О некоторых общих вопросах электрохимической кинетики и теории ионных реакций» [4]. «О некоторых вопросах теории адсорбции» доложил доктор хим. наук А. В. Киселев [5]. «О новых проблемах в области цепных реакций» сообщил доктор хим. наук Н. М. Эмануэль [6]. Канд. хим. наук В. Л. Тальрозе доложил об исследованиях по масс-спектроскопии ионных и радикальных реакций. Академик А. П. Ребиндер в своем докладе подвел итоги развития физико-химической механики [7]. Член-корр. АН СССР И. В. Тананаев сообщил новые данные по химии некоторых редких элементов [8]. Доктор хим. наук Д. И. Рябчиков (соавторы М. М. Сенявин и Ю. С. Скляренко) сделал доклад по вопросам химии редкоземельных элементов. Заключительный доклад доктора хим. наук В. А. Соколова был посвящен калориметрическим измерениям при высоких температурах.

* *
*

19—20 декабря 1957 г. состоялось очередное общее собрание Отделения. Председательствовали члены Бюро ОХН: академик С. И. Вольфкович и член-корр. АН СССР М. М. Шемякин. Доклад на тему: «Изучение некоторых реакций надкислот и перекиси водорода изотопным методом» сделал член-корр. АН СССР А. И. Бродский (соавторы И. Ф. Франчук и В. А. Луненок). Тяжелый изотоп кислорода O^{18}, вводимый в воду или соль, был применен для изучения механизма анодного образования солей некоторых надкислот и их гидролиза, а также некоторых реакций окисления перекисью водорода.

Методом изотопного разбавления показано, что предположения о первичном промежуточном образовании перекиси водорода при анодном получении персульфата неверны. Найдено также, что при электролизе растворов $KHSO_4 + H_2O_2$ образование персульфата и разряд H_2O_2 являются двумя параллельными и независимыми анодными процессами.

При электролитическом получении пербората обычным методом из $Na_2CO_3 + Na_2B_4O_7$ на аноде первично образуется перкарбонат, который затем передает перекисную

группу борату с образованием пербората. Получаемый в этих условиях перборат является молекулярным соединением бората с H_2O_2, а не истинной надкислотой. При гидролизе персульфата, пербората, перкарбоната и перфосфата в H_2O^{18} образующаяся перекись водорода свободна от избыточного O^{18}, так что в ее образовании кислород воды не участвует и в нее переходит, не разрушаясь, перекисная группа из соли надкислоты. При термическом разложении раствора перфосфата в H_2O^{18} степень участия кислорода воды в образовании выделяющегося O_2 зависит от pH среды. В кислых растворах весь O_2 происходит из соли. В области pH от 4 до 10 доля кислорода воды в нем растет линейно с pH, а в щелочных растворах весь O_2 имеет источником кислород воды. Эти соотношения аналогичны тем, которые раньше Кольтгофф и Миллер получили для персульфата, но не согласуются с предложенным ими механизмом.

В прениях выступили член-корр. И. А. Казарновский, член-корр. А. А. Гринберг, акад. А. Н. Фрумкин, член-корр. С. З. Рогинский.

Доклад «Применение N^{15} для выяснения механизма некоторых органических реакций» сделал член-корр. АН СССР М. М. Шемякин. Автор показал, что при помощи N^{15} представляется возможность разрешать ряд важных вопросов органической химии. Так, предложен новый метод изучения при помощи меченых соединений причин двойственной реакционной способности соединений. Метод позволяет в ряде случаев однозначно решать вопрос о том, является ли двойственная реакционная способность результатом таутомерии или перенесения реакционного центра. Новый метод дает возможность изучать двойственную реакционную способность у ряда симметричных систем. В частности, при помощи нового метода было впервые доказано существование диазоаминосоединений в двух таутомерных формах и установлено, что их двойственная реакционная способность не связана с перенесением реакционного центра при протекании реакций. N^{15} был также применен для изучения реакции образования озазонов. С помощью меченого арилгидразина $ArNHN^{15}H_2$ показано, что эта реакция протекает не по широко известной схеме Э. Фишера, а по одной из схем, позднее предложенных Ф. Вейгандом, через промежуточные соединения типа $RCO - C(=NH)R$. Докладчик отметил, что реакция осуществляется по этой схеме независимо от характера исходных оксикарбонильных соединений (исследование велось с гидразонами фруктозы, бензоина и циклогексанолона).

М. М. Шемякин показал, что применение N^{15} оказалось весьма полезным при выяснении механизма образования и некоторых превращений азоксисоединений. При использовании в качестве исходного соединения меченого нитрозобензола $C_6H_5N^{15}O$ было впервые экспериментально доказано, что реакция азоксисочетания протекает через стадию образования промежуточного диоксисоединения $ArN(OH) - N(OH)Ar$. С другой стороны, синтез меченого азоксибензола $C_6H_5NO=N^{15}C_6H_5$ открыл возможность изучения изомеризации азоксисоединений — перегруппировки Валлаха и родственных ей реакций. Было обнаружено, что в ряде случаев первой стадией этих превращений является образование симметричных оксидов ArN—NAr (с мостиковым атомом O, связанным с обоими атомами N).

В прениях выступили член-корр. Д. Н. Курсанов, член-корр. Я. К. Сыркин, член-корр. М. И. Кабачник.

Доктор хим. наук О. А. Реутов в докладе «Исследование электрофильных и гомолитических реакций замещения у атома углерода методом изотопного обмена» отметил, что симметричные ртутноорганические соединения ароматического ряда неожиданным образом реагируют с металлической ртутью в весьма мягких условиях

$$(n - XC_6H_4)_2Hg + \overset{**}{Hg} \rightleftarrows (n - XC_6H_4)_2\overset{*}{Hg} + Hg.$$

Скорость реакции существенно зависит от характера X; она возрастает в последовательности: O_2N, $Cl < H < CH_3 < OCH_3$.

В случае динитрофенилртути и дихлорфенилртути изотопное равновесие устанавливается при 60° в пиридине за 25 час., в случае дианизилртути — за 3 часа. Дианизилртуть довольно быстро реагирует с металлической ртутью даже на холоду. Реакция происходит, по-видимому, непосредственно между молекулами диарилртути и металлической ртути. При изучении реакции ртутноорганических солей жирного и алициклического рядов с металлической ртутью оказалось, что в мягких условиях—на холоду в растворе бензола—реагируют только α-меркурированные оксосоединения. Среди изученных веществ, как показал докладчик, реакционная способность возрастает в последовательности: н. пропиловый эфир α-хлормеркуруксусной кислоты < 3-броммеркуркамфора < 3-броммеркур-3-бензилкамфора < 1-ментиловый эфир α-броммеркурфенилуксусной кислоты < этиловый эфир α-броммеркурфенилуксусной кислоты < α-броммеркурциклогексанон. 1-Хлормеркуркамфенилон, 2-броммеркуркамфан, н.-бутилмеркурбромид и втор.бутилмеркурбромид не реагируют с ртутью даже при 80°.

Реакция изотопного обмена ртутноорганических солей, являющихся α-меркурированными оксосоединениями, с $\overset{*}{Hg}X_2$ протекает также в довольно мягких условиях в растворах бензола, диоксана или ацетона при 23—50°. Реакционная способность возрастает в последовательности: 3-броммеркуркамфора < 1-ментиловый эфир α-броммеркурфенилуксусной кислоты < этиловый эфир α-броммеркурфенилуксусной кислоты

* Радиоактивный изотоп ртути Hg^{203}.

<3-броммеркур-3-бензилкамфара и α-броммеркурциклогексанон. 1-Хлормеркуркамфенилон, 2-броммеркуркамфан, н. бутилмеркурбромид, втор. бутилмеркурбромид, цис- и транс-2-метоксициклогексилмеркурхлориды в этих условиях с галоидной ртутью не реагируют.

По-видимому, изотопный обмен приведенных ртутноорганических солей с галоидной ртутью представляет собой реакцию электрофильного замещения у насыщенного углеродного атома. Замещение у олефинового атома углерода изучалось на примере хлорвинильных соединений ртути. Реакции цис- и транс-β-хлорвинилмеркурхлоридов, как с $\overset{*}{Hg}$, так и с $\overset{*}{Hg}Cl_2$, а также цис- и транс-β-дихлорвинилртути с $\overset{*}{Hg}$ протекают со строгим сохранением конфигурации. Специальными опытами установлено, что хлорвинилмеркурхлориды реагируют с $\overset{*}{Hg}$ и $\overset{*}{Hg}Cl_2$ непосредственно, а не через стадию равновесия с дихлорвинилртутью и сулемой.

В прениях выступили член-корр. Б.В. Некрасов, член-корр. С. З. Рогинский, член-корр. Я. К. Сыркин.

Член-корр. АН СССР И. П. Алимарин сделал сообщение о новых методах определения и разделения редких элементов с применением органических производных сернистой, селенистой и теллуристой кислот. Докладчик отметил, что органические реагенты, содержащие группы $—AsO_3H_2$, $—PO_3H_2$ и $—SO_2H$, представляют весьма большой интерес с аналитической точки зрения, что было показано в работах Файгля, Томаса, Дубского, Кришна, Кузнецова, Алимарина и др., а органические соединения, содержащие группы $—SeO_2H$ и $—TeO_2H$, еще не были изучены с целью применения для количественного анализа.

Докладчик синтезировал и впервые исследовал органические производные сернистой, а также селенистой кислот: метил-, этил-, пропил-, бутил-, бензол- и нафталинселениновые кислоты, а также *o*-нитро-, *p*-нитро-, *o*-карбокси- и *p*-метилбензолселениновые кислоты. Кроме того, им были изучены аналитические свойства бензилселениновой, бензилсульфиновой, бензолтеллуристой, бензолселеновой и бензолтеллуровой кислот. Было показано влияние природы заместителей—NO_2, $—COOH$, $—CH_3$, $=CH_2$ и их положения в ароматическом ядре на растворимость солей; при этом использованы радиоактивные изотопы—железо-59 и цирконий-95. Было установлено, что растворимость соединений связана с изменением электронной плотности в бензольном ядре и с «эффектом утяжеления». Изучено также влияние pH и комплексообразователей на повышение избирательности действия бензол- и нафталинселениновокислого аммония.

И. П. Алимариным было исследовано отношение бензолсульфиновой, бензолселениновой и бензолтеллуриновой кислот к окислителям и восстановителям и показано, что способность бензолселениновой кислоты восстанавливаться йодистым калием до дифенилдиселенида может быть с успехом использована для объемного йодометрического определения ряда элементов.

С применением бензол- и нафталинселениновокислого аммония, автором разработаны новые весовые методы определения титана, церия, висмута и железа в присутствии других элементов. Метод изотопного разбавления был применен для определения ниобия, тантала и некоторых других 4-валентных элементов. Кроме того, были разработаны потенциометрические и амперометрические методы определения ряда элементов, в том числе висмута, а также весовые методы определения, с применением бензолсульфиновой кислоты, тория и циркония в присутствии других элементов.

В прениях выступил доктор хим. наук В. И. Кузнецов.

Доктор хим. наук В. Г. Левич сделал доклад на тему: «Диффузионная кинетика гетерогенных химических реакций в движущихся жидкостях». Докладчик указал, что развитие количественных методов изучения кинетики гетерогенных химических реакций сделало недостаточными качественные представления, развитые Нернстом и Ленгмюром.

В ряде случаев, встречающихся на практике, особенно в электрохимии и химической технологии, диффузионная стадия определяет общую скорость гетерогенной химической реакции. Поэтому создание количественной теории диффузионной стадии гетерогенных реакций стало актуальным. Гетерогенные реакции, как правило, сказал докладчик, протекают в движущихся средах. Была разработана общая теория конвективной диффузии применительно к случаю капельных жидкостей. Малость коэффициентов диффузии в жидкостях позволила найти общие методы решения уравнений конвективной диффузии и применить их к решению конкретных задач. Найденные количественные значения скорости диффузионной стадии гетерогенных реакций для различных границ раздела (твердое тело — жидкость, жидкость—жидкость, жидкость—газ), геометрических условий и гидродинамических режимов движения жидкости (ламинарный, турбулентный) были подвергнуты опытной проверке в значительном числе экспериментальных исследований, выполненных в Советском Союзе и за рубежом.

Хорошее согласие теории с опытом позволило автору с уверенностью применять найденные теоретические выражения к анализу гетерогенных реакций (определение порядка реакций, их кинетики и т. п.), разработать аналитические методы, успешно конкурирующие с методами полярографического анализа (вращающийся дисковый электрод), а также получить теоретические значения скорости элементарных актов ряда процессов химической технологии.

Изучение диффузионной кинетики при турбулентном режиме движения жидкости,

который весьма часто встречается на практике, потребовало развитие современной теории турбулентности, в частности, нахождения спектра турбулентных пульсаций вблизи твердой и жидкой границ раздела. Докладчик сообщил о разработке новых методов изучения турбулентности вблизи границ раздела и в малых масштабах, основанных на измерениях физико-химических величин, а также о рассмотрении вопросов диффузионной кинетики при наличии электрического поля и пространственных зарядов.

В прениях выступили доктор хим. наук Н. А. Бах, доктора хим. наук И. Л. Розенфельд, А. М. Розен и И. Р. Кричевский.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ ДОКЛАДОВ, СДЕЛАННЫХ НА ЮБИЛЕЙНОЙ СЕССИИ

1. И. Л. Кнунянц и А. В. Фокин, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 1439.
2. Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 1333.
3. Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский и Е. И. Тинякова, Изв. АН СССР, ОХН 1958, 469.
4. А. Н. Фрумкин, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 1429.
5. Н. Н. Авгуль, А. А. Исирикян, А. В. Киселев, И. А. Лыгина и Д. П. Пошкус, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 1314.
6. Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 1298.
7. П. А. Ребиндер, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 1284.
8. И. В. Тананаев, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 1421.

ХИМИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ В ФЕДЕРАТИВНОЙ РЕСПУБЛИКЕ ГЕРМАНИИ В 1957 г.

Годичное собрание немецкого общества по исследованию нефти и по химии угля. Годичное собрание общества, президентом которого является наш недавний гость — профессор К. Циглер, происходило 10—12 октября 1957 г. в Западном Берлине. Всего было сделано 4 пленарных и 27 секционных докладов в трех параллельно работавших секциях: а) геологии, б) химии нефти, в) химии угля. Мы коснемся лишь докладов по химии нефти и угля.

В пленарном докладе Ф. Цобель (Химический комбинат Хюльс-Марль) было охарактеризовано современное состояние промышленности нефтехимического синтеза. Докладчик остановился на различных видах хлорирования метана и его гомологов. Если при 450° при недостатке хлора метан хлорируется до хлористого метила, хлористого метилена и хлороформа, то при избытке хлора и при 600° при хлорировании метана образуются: четыреххлористый углерод, а при недостатке хлора и тетрахлорэтилен. Хлорирование пропана дает легко разделяемые разгонкой: 1-хлорпропан (т. кип. 46,8°) и 2-хлорпропан (т. кип. 34,8°). Дальнейшее хлорирование 1-хлорпропана

1,4-Дихлорбутен
Изосебациновая кислота
$ClH_2C-CH=CH-CH_2Cl$ $\xrightarrow[H_2]{NaCN}$ $NC-(CH_2)_4-CN$ → ($2H_2$) → $NH_2-(CH_2)_6-NH_2$
$2CO_2$
Na-производные
Хлор в 1,4-положении
Жидкие полибутадиены (высыхающие масла)
$CH_2=CH-CH=CH_2$
O_2 → $HC-COOH \| HC-COOH$ маленновая кислота
HOCl → $CH_2=CH-CH-CH_2$ (O) Бутадиен-моноксид
H_2O_2 → $OHCH_2-CHOH-CHOH-CH_2OH$ Эритритол
Реакция Дильса-Альдера
$CH_2=CH-C(=O)-H$
$HC-COOH \| HC-COOH$
—CHO
Тетрагидробензальдегид
Тетрагидрофталевый ангидрид

дает 1,2- и 1,3-дихлорпропаны, а хлорирование 2-хлорпропана-2,2-дихлорпропан. Далее он сообщил, что при каталитическом дегидрировании бутена-1 достигнут выход бутадиена при 0,1 *атм* в 26,2% и при 0,01 *атм* в 43,5%.

Низкозастывающие и стойкие к окислению масла для авиации получаются или эстерификацией себациновой кислоты пропиленгликолем или эстерификацией этиленгликолем изосебациновой кислоты, синтезируемой из бутадиена. Последний, помимо его роли в производстве синтетического каучука, становится, как это видно из схемы на стр. 524, одним из важных видов исходного сырья в разнообразных областях промышленности основного органического синтеза.

В другом пленарном докладе проф. А. Бентца (Президент ведомства бурения, Ганновер) сделан обзор возможностей открытия в различных странах (за исключением СССР) новых нефтяных месторождений. Докладчик отметил, что в ближайшее десятилетие потребуется колоссальное количество всех видов энергии, имеющихся запасов которой на основании различных подсчетов совершенно недостаточно для покрытия энергетического баланса. Что касается атомной энергии, то пока еще неясно, когда и в каких масштабах она сможет удовлетворить огромные требования производственных мощностей. Поэтому следует проанализировать реальные возможности дальнейшего увеличения мировой добычи нефти. Давая обзор поразительных новых находок нефти на Ближнем Востоке, автор предлагает внимательно учесть виды на нефть и в других частях света. Так, в Европе, где до последнего времени по международной статистике имелись лишь весьма небольшие нефтяные поля, в последнее время, в результате успешных исследований и разведочных работ, появились новые нефтяные месторождения во Франции, Нидерландах, Италии, Австрии и Германии с годовым дебитом более 15 миллионов тонн. При этом на основании прогнозов нефтяной карты, составленной Ведомством бурения в Ганновере, здесь имеется еще много неисчерпанных возможностей.

Африка до сих пор давала крайне незначительное количество нефти. Однако усиленные поиски во Французской Экваториальной Африке, в Анголе, в Камеруне и в особенности в области Сахары привели к открытиям, которые заставляют пересмотреть вопрос о распределении запасов нефти, так как потенциальные возможности Сахары сравнимы с возможностями Ближнего Востока. На Американском континенте, в особенности в Канаде, а также в Южной Америке — в предгорьях Анд имеются районы, по своим показателям подающие надежды на открытие значительных залежей нефти. В Азии, главным образом в геологически обследованных районах Индии, найден ряд крупных нефтепродуцирующих участков.

На основании сделанного обзора докладчик приходит к выводу, что хотя сегодня и принято считать сосредоточение двух третей мировых запасов нефти на Ближнем Востоке, но в дальнейшем эта картина весьма вероятно претерпит существенные изменения.

Один из пленарных докладов был сделан доктором Г. Гоффманном (Акц. об-во Даймлер—Бенц, Штутгарт) на тему «Топливо и мотор». Автор поделился результатами исследований, касающихся соответствия между топливом и двигателями современных средств передвижения, главным образом двигателями Дизеля и моторами цикла Отто. Были получены новые данные о воспламеняемости топлив с высоким содержанием ароматических углеводородов и высокими октановыми показателями. Такие топлива оказались мало чувствительными в отношении детонации в форкамерных двигателях Дизеля. С другой стороны, найдено хорошее соответствие между воспламеняемостью различных топлив в двигателях этого типа и их антидетонационной стойкостью в моторах Отто. В США в последнее время нормальным для автодвигателей считается топливо с октановым числом 98, допускающее степень сжатия не менее 10. При этом моторостроителями найдено, что достижение таких степеней сжатия возможно не только применением топлива с высокими антидетонационными свойствами, но и подбором наиболее благоприятной формы камеры сгорания (Brennraumformen), что приводит также к значительной экономии топлива. Это показано на американских двигателях V-8. На основании опытных данных установлено, что для немецких автодвигателей можно применять топливо не с очень высоким октановым числом, используя для этого не только высокие степени сжатия, но и максимально возможный момент вращения, т. е. высокое число ускорения. В заключение докладчик отметил, что установление соотношений между топливом и двигателем Отто пока еще не следует считать полным и необходимы дальнейшие исследования в этом направлении.

Интересные секционные доклады были сделаны: А. Гоппе (Франкфурт) «Установка по отделению парафина в Гейде»; М. Фрейнд (Будапешт) «Химические изменения углеводородов в поле высокого напряжения — как аналогия радиохимических превращений»; Г. Кёльбель (Берлин) «Синтез углеводородов из окиси углерода и воды над кобальтовым или рутениевым контактами»; И. Фревинг (Лондон) «Проблема смазки на атомных электростанциях»; О. Жоклин (Лугано) «Получение дикарбоновых кислот из другого сырья, чем нафталин»; Л. Виснер (Ганновер) «Значение ядерных излучений для переработки нефти и угля»; Л. Раппен (Дуисбург-Мейдерих) «Новый путь количественного определения главных составных частей технических смесей фенолов».

По сообщению проф. Кёльбеля синтез жидких углеводородов над кобальтовым контактом сопровождается ничтожным метанообразованием, степень ожижения

достигает 98—99% и выход C_3+ высшие жидкие углеводороды достигает 200 *г* на 1 *м*³ окиси углерода. Автор привел многочисленные опытные данные по влиянию на длительность жизни катализатора и побочные реакции—температуры, состава газовой фазы, объемной скорости, давления и т. д. Рутений под атмосферным давлением приводит к высокому выходу жидких углеводородов, а под давлением ~100 *атм* образуются с почти количественным выходом высокоплавкие парафины. Для жидкофазного проведения реакции можно применять суспензию катализатора в воде, которая в данном случае одновременно играет роль носителя и реагента.

В докладах о ядерных излучениях отмечается, что как электроны, так и рентгеновы и γ-лучи ионизируют молекулу, что ведет к разрыву химических связей и образованию радикалов. В противоположность парафиновым углеводородам, ароматические углеводороды способны воспринимать без разложения более значительные количества энергии излучения. В то время, как под воздействием тепловой энергии н. бутан, например, претерпевает главным образом реакции разложения, под воздействием излучений он образует преимущественно продукты синтеза: н. октан, октен, углеводороды состава C_{12}, C_{16}, C_{20}. Изучаются такого рода условия воздействия излучений, при которых молекулы углеводородов не изменяют своего строения, но удаляются вредные примеси (например меркаптаны). В докладах выражена уверенность в том, что большие атомные электростанции должны привести к новым методам переработки нефти и угля, однако для их разработки потребуется не менее 10 лет систематических изысканий.

Изложенный в докладе доктора Раппена новый метод количественного определения фенолов в технических смесях заключается в построении диаграмм температур застывания смесей фенола, крезолов, ксиленолов и изопсевдокуменола, взятых в различных соотношениях. В этих диаграммах учтены возможные отклонения, связанные с образованием двойных соединений, нарушающих расчеты по закону Рауля. Однако эти отклонения характерны лишь для сложных высококипящих гомологов фенола. Этот метод исключает отгонку фенола и *m*-крезола из анализируемой смеси, что обычно приводит к некоторым осложнениям. Он не требует сложной аппаратуры и имеет то преимущество, что анализ может производиться с небольшим количеством вещества.

Делегатами Советского Союза на этой конференции были чл.-корр. Н. И. Шуйкин и чл.-корр. А. Д. Петров. Мы были любезно встречены не только президентом общества, но и другими специалистами ФРГ — доктором Г. Кох (Мюльгейм), редактором Erdöl und Kohle проф. К. Цербе, просившим русских химиков посылать свои статьи в этот журнал, проф. Г. Кёльбель (Берлин, Технический университет) и др. По окончании конференции мы воспользовались гостеприимством проф. Г. Кёльбеля и детально осмотрели расположенные в трехэтажном здании обширные топливные лаборатории Технического университета. Мы обменялись также с Г. Кёльбель и К. Цербе оттисками и монографиями. Кроме того, мы приняли участие в экскурсии по Западному и Восточному Берлину.

А. Д. Петров и *Н. И. Шуйкин*

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ХРОНИКА

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

PHYSICAL CHEMISTRY

ORGANIC AND BIOLOGICAL CHEMISTRY

SHORT COMMUNICATIONS

LETTERS TO THE EDITOR

CHRONICLE

Цена 10 р. 50 к.